



Titre: Caractérisation d'une poudre nanométrique de MoSi₂ et étude du
Title: procédé de moulage par injection de poudres

Auteur: Audrey Martel
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Martel, A. (2011). Caractérisation d'une poudre nanométrique de MoSi₂ et étude
Citation: du procédé de moulage par injection de poudres [Master's thesis, École
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/532/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/532/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Sylvain Turenne
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'UNE POUDRE NANOMÉTRIQUE DE MoSi_2
ET ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE MOULAGE PAR INJECTION DE
POUDRES

AUDREY MARTEL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AVRIL 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CARACTÉRISATION D'UNE POUDRE NANOMÉTRIQUE DE MoSi_2 ET ÉTUDE
DU PROCÉDÉ DE MOULAGE PAR INJECTION DE POUDRES

présenté par : MARTEL Audrey

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre

REMERCIEMENTS

Je suis très heureuse d'avoir accompli ce projet de maîtrise, surtout parce qu'il m'a permis de rencontrer des personnes enrichissantes et passionnées par leur métier dans le domaine des matériaux. D'abord, j'aimerais remercier Sylvain Turenne pour son écoute, sa compréhension, ses bons conseils, ses encouragements, son professionnalisme et son côté humain. Il sait faire sentir les gens à l'aise tout en les poussant à se dépasser et il a aidé à faire grandir ma passion pour l'ingénierie des matériaux. En ce sens, je tiens donc aussi à remercier toute l'équipe de Maetta Sciences Inc. qui m'a aidée dans les manipulations expérimentales et dans la compréhension des phénomènes physiques observés. Je tiens particulièrement à remercier Benoît Julien pour son aide dans l'écriture de mon article et dans mes réflexions, Roger Pelletier pour tout ce qu'il m'a appris concernant les appareils et instruments de chez Maetta et la science des matériaux. Je veux aussi remercier personnellement Martin Lacoste, Francis Lapointe, Michaël Ste-Marie, Alexei Mourski et Guylaine Munger.

Je voudrais aussi remercier certains membres du personnel et étudiants de l'École Polytechnique de Montréal qui m'ont aidée, supportée et encouragée tout au long de ce projet. Certaines personnes ont particulièrement contribué à l'avancement de mon projet et ces personnes sont les suivantes : Carole Massicotte, Josée Laviolette, Philippe Beaulieu, Myriam Brochu, Ian Bâilon-Poujol, Javier Arreguin-Zavala et Ahmed Benaissa. Javier et Ahmed ont effectué les manipulations des frittages au four micro-ondes. Merci du fond du cœur!

Évidemment, je ne pourrais terminer ces remerciements sans mentionner toute l'aide et le support que m'ont apporté les personnes les plus importantes de ma vie, c'est-à-dire mon conjoint Martin, mes amies Émilie, Ariane et Audrey ainsi que ma mère Danielle, mon père Jacques et mon frère Étienne.

RÉSUMÉ

Une étude de faisabilité sur l'utilisation d'une poudre nanométrique de disiliciure de molybdène, MoSi_2 , dans un procédé de moulage par injection à basse pression de chez Maetta Sciences Inc. a été faite dans le cadre de ce projet de maîtrise. Considérant toutes les caractéristiques requises par un matériau utilisé dans une application à haute température et subissant des contraintes mécaniques en service, le MoSi_2 est un bon candidat. Le but du projet est de vérifier si le frittage au four micro-ondes permet de mieux conserver la taille nanométrique des grains de la poudre de MoSi_2 qu'un frittage conventionnel tout en vérifiant l'influence des divers paramètres opérationnels sur les caractéristiques des pièces finales.

Des pièces issues des procédés de fabrication par pressage et par moulage par injection à basse pression ont été produites et caractérisées par diverses techniques (microscopes électronique à balayage et à transmission, diffraction des rayons X). Les paramètres opérationnels qui ont été variés durant l'étude sont le procédé de fabrication (pressage, moulage par injection à basse pression), les conditions de déliantage (type d'alumine, température), le type de frittage (conventionnel, micro-ondes) et les conditions de frittage (température, atmosphère, temps). De plus, les caractéristiques analysées sont les phases présentes dans la microstructure, les proportions des phases, la densité avec ou sans considération des autres phases présentes et la taille moyenne de grains.

La principale conclusion qui découle de l'analyse et de la discussion des résultats de la caractérisation est que le frittage micro-ondes, par sa vitesse de chauffe très rapide et diminuant la durée de l'exposition de la pièce à haute température, permet de mieux conserver la fine taille de grains de la poudre initiale de MoSi_2 que le frittage conventionnel. De plus, le déliantage, une étape du procédé de moulage par injection basse pression, entraîne l'oxydation des pièces. Cette oxydation du MoSi_2 entraîne la formation de la phase Mo_5Si_3 et de la phase SiO_2 qui est amorphe, fragile et donc indésirable.

ABSTRACT

This master project concerns a feasibility study about the use of a nanometric disilicide molybdenum (MoSi_2) powder in a low pressure injection molding process from Maetta Sciences Inc. Because of its characteristics, MoSi_2 is a good candidate for application at high temperature where the part is subjected to mechanical stresses. The goal of this project is to verify if microwave sintering allows a better conservation of the initial powder's nanometric grains. The influence of the operational parameters on final characteristics of the parts is also established.

Parts from pressed and sintered (PS) process and low pressure injection molding (LPIM) process were fabricated and characterised by using several techniques (scanning and transmission electronic microscopes, X-ray diffraction). The studied operational parameters are the fabrication process (PS, LPIM), the debinding conditions (alumina type, temperature), the sintering type (conventional, microwave) and the sintering conditions (temperature, atmosphere, time). The characteristics that were analysed include the phases present in the microstructure, the phase proportions, the density with or without considering the presence of other phases and the average grain size.

The main conclusion taken from the analyses and discussion of the characterisation results is that the microwave sintering allows to better maintain the fine grains of the initial MoSi_2 powder than the conventional sintering because it greatly minimizes the duration of high temperature exposition since heating rates are far greater in the microwave. Also, the debinding process, one of the low pressure injection molding steps, generates more oxidation in the final parts. This MoSi_2 oxidation results in the formation of Mo_5Si_3 phase and undesirable SiO_2 fragile and amorphous phase.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1 Procédé de moulage par injection de poudres	4
1.1.1 Description du procédé.....	5
1.1.2 Particularités du procédé PIM de Maetta Sciences Inc.	9
1.1.3 Principes du frittage	11
1.1.4 Frittage micro-ondes	15
1.2 Caractéristiques du MoSi ₂	18
1.2.1 Oxydation du MoSi ₂	18
1.2.2 Propriétés physiques et mécaniques	20
1.2.3 Applications	26
1.2.4 Méthodes de fabrication	27
1.3 Nanomatériaux : définition et propriétés.....	30
1.3.1 Définition d'un nanomatériau	31
1.3.2 Propriétés mécaniques et chimiques	33

1.3.3	Stabilité thermique des grains	41
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE.....		43
2.1	Fabrication des pièces	43
2.1.1	Moulage par injection à basse pression.....	43
2.1.2	Compaction de poudres	46
2.1.3	Frittage conventionnel.....	48
2.1.4	Frittage micro-ondes	48
2.2	Caractérisation.....	50
CHAPITRE 3 ARTICLE: CONVENTIONAL AND MICROWAVE SINTERING OF MoSi ₂ NANOSTRUCTURED POWDER: POWDER AND PARTS CHARACTERISATION.....		53
3.1	Abstract	53
3.2	Introduction	54
3.3	Experimental	55
3.3.1	Material and methods for parts fabrication	55
3.3.2	Characterisation of powders and parts	56
3.4	Results and discussions	57
3.4.1	Powder characterisation	57
3.4.2	Parts characterisation.....	61
3.5	Conclusion.....	70
3.6	Acknowledgments	71
3.7	References	71
CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES		72
4.1	Mélanges et viscosités.....	72
4.2	Caractérisation complémentaire.....	75
4.2.1	Influence du déliantage	77

4.2.2	Influence de l'utilisation d'un tube de quartz dans le four micro-ondes.....	87
4.2.3	Répétitions des conditions expérimentales	90
4.3	Sphéroïdisation de la poudre	94
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE		100
5.1	Influence des conditions expérimentales.....	100
5.2	Sphéroïdisation de la poudre	104
CONCLUSION		106
RÉFÉRENCES.....		109
ANNEXE		118

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Caractéristiques des différents stades du frittage.	12
Tableau 1.2 Caractéristiques de certains matériaux (Stanley, 1963).	16
Tableau 1.3 Propriétés physiques et mécaniques du MoSi_2	21
Tableau 2.1 Plan d'expérimentation 3^2 (randomisé).	45
Table 3.1 Sintering used for the PS and PIM parts.	56
Table 3.2 Densities of PS and PIM parts.	61
Tableau 4.1 Viscosités (Pa.s) des mélanges du plan d'expérimentation 3^2 (randomisé).	72
Tableau 4.2 Nombre d'essais pour différentes conditions de fabrication.	76
Tableau 4.3 Quantité de SiO_2 (%) dans les pièces frittées.	79
Tableau 4.4 Densités relatives à la densité théorique (%): densité brute (haut) et densité considérant le % de SiO_2 (bas).	83
Tableau 4.5 Densités recalculées selon les phases présentes, pièces LPIM + M(1250-Ar-10m). .	84
Tableau 4.6 Analyses chimiques du %O en poids de différentes pièces.	85
Tableau 4.7 Tailles des grains (nm) des échantillons issus du procédé LPIM.	86
Tableau 4.8 Caractéristiques des échantillons frittés au four à micro-ondes.	88
Tableau 4.9 Analyses chimiques du %O en poids de la poudre et de différentes pièces.	90
Tableau 4.10 Densité relative (%) et taille moyenne des grains (nm) de pièces et leur répétition.	91
Tableau 4.11 Viscosités des mélanges (Pa.s) faits à partir de la poudre sphéroïdisée.	99
Tableau A.1 Coefficients des effets des variables originales (modèle linéaire).	118
Tableau A.2 Analyse de la variance (modèle linéaire).	118

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Procédé de moulage par injection de poudres (Orangeleaf Systems, 2011).....	5
Figure 1.2 Viscosité et densité d'un mélange en fonction de la fraction solide (Turenne, 2010)....	6
Figure 1.3 Pièce après déliantage (gauche) et après frittage (droite) (Dumas, 2008).	8
Figure 1.4 Évolution des pores lors du frittage (German, 2005b).....	14
Figure 1.5 Structure cristalline du α -MoSi ₂ (Petrovic, 1995).	22
Figure 1.6 Diagramme de phases Mo-Si (FactSage, 2010).....	23
Figure 1.7 Vitesse de fluage du MoSi ₂ à 1200°C en fonction de la.....	25
Figure 1.8 Ténacité du MoSi ₂ avec différents %	25
Figure 1.9 Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la taille moyenne des grains d'un matériau polycristallin métallique ou céramique (d'après K. S. Kumar et al., 2003).	34
Figure 1.10 Dureté en fonction de $d^{1/2}$ où d est la taille moyenne de grains (Koch & Cho, 1992).	35
Figure 1.11 Module d'Young (E) et de cisaillement (G) de matériaux nanocristallins comparativement à ceux de matériaux polycristallins (E_0 , G_0) en fonction de la taille de grains (Shen et al., 1995).....	36
Figure 2.1 Géométries des pièces faites par LPIM : barre de traction (gauche) et disque (droite).	46
Figure 2.2 Densité de la poudre de MoSi ₂ compactée (ρ) selon de la pression de compaction.	48
Figure 2.3 Four à micro-ondes Panasonic Microwave Inverter MOD III.....	49
Figure 3.1 SEM image of the MoSi ₂ powder as received.	57
Figure 3.2 TEM bright field image of the MoSi ₂ powder.	58
Figure 3.3 TEM bright field image of the crystallite in the MoSi ₂ powder.	59
Figure 3.4 XRD spectrum of MoSi ₂ powder.....	60

Figure 3.5 XRD spectrum of PS parts.....	62
Figure 3.6 XRD spectrum of PIM parts.	63
Figure 3.7 SEM images of sintering profile:.....	64
Figure 3.8 SEM image of the phases present in PIM part, sintering profile C.	66
Figure 3.9 SEM image of the microstructure and the following line for the EDS analysis.....	67
Figure 3.10 EDS analysis of O, Si and Mo.	68
Figure 4.1 Viscosité du mélange de 3 kg en fonction du taux de cisaillement.	74
Figure 4.2 Images des microstructures en contraste chimique au MEB:	81
Figure 4.3 Images du MEB des échantillons frittés au four micro-ondes : avec tube de quartz (haut) et sans tube de quartz (bas).	89
Figure 4.4 Images du MEB des microstructures de certaines pièces originales et leur répétition.	93
Figure 4.5 Distribution de taille des particules avant (haut) et après (bas) la sphéroïdisation. L'échelle verticale de droite représente le % cumulatif.	95
Figure 4.6 Image au MEB de la poudre de MoSi_2 initiale (haut) et sphéroïdisée (bas).	96
Figure 4.7 Spectres de diffraction des rayons X des poudres de MoSi_2 initiale et sphéroïdisée. ..	97
Figure 5.1 Profils thermiques de différents frittages (M : micro-ondes, C : conventionnel).	102
Figure 5.2 Effet des particules de seconde phase sur la croissance des grains : taille de grains (d) en fonction du temps de frittage (t) (d'après Porter & Easterling, 1992).	103
Figure A.1 Graphique de probabilité normal des résidus.	119
Figure A.2 Graphique des résidus en fonction des valeurs prédites.	119
Figure A.3 Graphique des résidus en fonction des valeurs observées.	120
Figure A.4 Graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs observées.	120

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AEE	<i>Atlantic Equipment Engineers</i>
$B(2\theta)$	Largeur à mi-hauteur du pic à la position 2θ en degrés
B_{Si}	Largeur à mi-hauteur d'un pic de silicium
B_{MoSi_2}	Largeur à mi-hauteur d'un pic de $MoSi_2$
d	Taille moyenne de grains
d_0	Taille moyenne de grains au début du stade intermédiaire du frittage
d_{50}	Taille médiane de particules de poudre (en volume)
D_p	Profondeur de pénétration des micro-ondes dans le matériau en mètres
DRX	Diffraction des rayons X
E	Module d'Young ou module d'élasticité
EDS	Spectrométrie de dispersion des électrons (de l'anglais <i>Electron Dispersive Spectrometry</i>)
f	Fréquence des micro-ondes en Hz
FWHM	Méthode de largeur à mi-hauteur (de l'anglais <i>Full Width at Half Maximum</i>)
G	Module de cisaillement
γ	Énergie interfaciale surfacique (J/m^2)
k	Paramètre de l'équation d'Hall-Petch qui dépend de la température et de la mobilité des joints de grains
K	constante de Scherrer
λ	Longueur d'ondes des rayons X
l	Dimension finale d'une pièce, après frittage
l_0	Dimension initiale d'une pièce, avant frittage

LPIM	Moulage par injection de poudres sous faible pression (de l'anglais <i>Low Pressure Injection Molding</i>)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MSR	Réaction autopropagée induite mécaniquement (de l'anglais <i>Mechanically induced Self-propagation Reaction</i>)
μ	Perméabilité magnétique en H/m
ODTMS	Octadécyltriméthoxysilane
PIM	Moulage par injection de poudres (de l'anglais <i>Powder Injection Molding</i>)
PS	Presser et fritter (de l'anglais <i>Press and Sinter</i>)
ρ	Densité d'une pièce à vert ou frittée
r	Rayon des particules de seconde phase
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SHS	Synthèse par réaction autopropagée à haute température (de l'anglais <i>Self-propagating High-temperature Synthesis</i>)
σ	Conductivité électrique en $(\Omega.m)^{-1}$
SPS	Frittage par plasma (de l'anglais <i>Spark Plasma Sintering</i>)
t	Temps de frittage
θ	Angle de diffraction des rayons X en degrés
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
V_f	Fraction volumique de particules de seconde phase
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

INTRODUCTION

Les matériaux utilisés dans des applications touchant à l'aéronautique, la pétrochimie et les turbines à gaz font face à des conditions d'utilisation très agressives et doivent donc présenter une bonne résistance mécanique à haute température et une résistance à l'oxydation accrue (Lide & Weast, 2011a; Yao, Stiglich, & Sudarshan, 1999). Plusieurs superalliages métalliques ont été développés pour ce type d'application. Les premiers matériaux avaient besoin d'être refroidis pendant qu'ils étaient en opération puisque la température ne devait pas dépasser les 1100°C. Afin de pouvoir augmenter la température de service des turbines à gaz et ainsi améliorer leur performance, des matériaux de haute résistance, ayant une densité faible à modérée et qui peuvent subir des températures élevées doivent être utilisés. L'intermétallique RuAl répond à ces différents critères. Cependant, il est très dispendieux. Le MoSi₂, un autre intermétallique, possède un avantage certain sur le RuAl en terme de coût. Par contre, il subit une transition ductile-fragile vers 1000°C ce qui le rend fragile à plus basse température. Il pourrait être utilisé dans l'étude de faisabilité de l'utilisation d'un intermétallique pour des applications à haute température dû à son plus faible coût, mais ne pourrait pas être utilisé dans l'application en question dû à ses propriétés mécaniques trop faibles à basse température. Aussi, la méthode de fabrication doit permettre de réaliser des pièces de turbine ayant des géométries complexes. De plus, si le matériau est nanocristallin, une grande amélioration de plusieurs propriétés peut être obtenue et permet ainsi de fabriquer des pièces beaucoup plus performantes pour des applications à haute température (Koch, Ovid'Ko, Seal, & Veprek, 2007c).

Le moulage par injection de poudres est une méthode de fabrication qui permet la production de pièces aux géométries complexes qui possèdent des dimensions précises (German, 2003). De plus, cette méthode est viable pour la production automatique de masse. Elle comprend quatre principales étapes de fabrication: le mélange, l'injection, le déliantage et le frittage. La première étape consiste à mélanger la poudre métallique ou céramique avec des liants polymériques. Ce mélange est ensuite injecté sous pression dans un moule afin de former la pièce désirée, puis celle-ci se refroidit ce qui conduit à la solidification avant l'éjection. La pièce ainsi moulée se nomme pièce à vert et possède la forme de la pièce finale, mais de trop grandes

dimensions dues à la présence des liants polymériques. Ces derniers sont ensuite extraits de la pièce par déliantage thermique, par capillarité ou par solvant. La méthode disponible dans le cadre de ce projet est le déliantage par capillarité. Par la suite, les pièces sont chauffées à très haute température ce qui consiste en l'étape du frittage qui résulte en une densification et ainsi une pièce finale qui possède les dimensions désirées. Cette étape permet aux particules de poudre de former des liens entre elles, soient des ponts, et permet aussi de réduire la quantité de porosités. Ceci résulte en un rétrécissement de la pièce et une augmentation des propriétés mécaniques.

L'objectif principal est de ce projet consiste à vérifier la faisabilité de l'utilisation d'une poudre nanométrique de disiliciure de molybdène (MoSi_2) dans un procédé de moulage par injection à basse pression pour fabriquer des pièces volumiques qui conservent des grains nanométriques. L'optimisation se fera éventuellement sur un intermétallique comme le RuAl , qui possède les caractéristiques requises pour répondre aux exigences des applications. Puisqu'il est beaucoup moins dispendieux que le RuAl , le MoSi_2 sera plutôt utilisé dans cette étude de faisabilité. De plus, les pièces seront caractérisées par diverses techniques afin de répondre à un objectif secondaire qui est d'identifier les paramètres opérationnels des différentes étapes du procédé de fabrication qui ont une influence sur certaines caractéristiques, notamment sur la taille des grains. Deux types de frittage sont testés dans ce projet de maîtrise : le frittage conventionnel dans un four tubulaire et le frittage au four micro-ondes. Le frittage au four micro-ondes n'a jamais été testé dans le procédé de moulage par injection de poudres de MoSi_2 . L'hypothèse scientifique est que puisqu'il réduit le temps d'exposition des pièces à de hautes températures, le frittage au four micro-ondes pourrait permettre de mieux conserver la nature nanométrique des grains de la poudre initiale que le frittage conventionnel.

La première étape du projet de maîtrise consiste à faire une revue critique de la littérature. Cette étape est nécessaire et d'une grande importance puisqu'elle permet d'entreprendre les expérimentations et l'analyse des résultats avec les connaissances suffisantes à la compréhension des phénomènes en jeu. Cette revue de la littérature est présentée au Chapitre 1 de ce mémoire. Ainsi, la deuxième étape, présentée au Chapitre 2, est d'établir la méthodologie des diverses

expérimentations. Le Chapitre 3 consiste en un article soumis à la revue *Powder Metallurgy* qui comprend les résultats des premières expérimentations qui ont été faites ainsi qu'une analyse et discussion sur ceux-ci. Ces essais ont été effectués dans le but de répondre à l'objectif principal de ce projet de maîtrise et de vérifier l'hypothèse scientifique qui a été posée. Des résultats complémentaires se trouvent au Chapitre 4 et permettent de répondre à l'objectif secondaire du projet. Au Chapitre 5 suit une discussion sur les analyses effectuées aux Chapitres 3 et 4. Cette discussion mènera à tirer diverses conclusions concernant toutes les expérimentations qui ont été faites et des recommandations pour de futurs travaux seront présentées. Les références utilisées tout au long du mémoire ainsi qu'une annexe viennent terminer le document.

CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Le procédé de moulage par injection de poudres et le frittage dans un four micro-ondes sont tous les deux de récents sujets du génie des matériaux qui ont été davantage développés à partir des années 1980 et 1990 respectivement (German, 2003; Leonelli, Veronesi, Denti, Gatto, & Iuliano, 2008). Avant toute analyse des résultats ou discussion concernant ce présent projet de maîtrise, il est primordial d'effectuer une revue bibliographique sommaire.

D'abord le procédé de moulage par injection de poudres sera décrit et expliqué. Les différences entre ce procédé et celui utilisé dans le cadre de ce projet, soit le moulage par injection de poudre sous basse pression, seront mises en évidence. Le frittage, la dernière et plus importante étape du procédé, sera expliqué plus en détails afin que les principes et mécanismes en jeu soient bien compris. Le frittage dans un four micro-ondes sera aussi comparé à celui dans un four conventionnel. Par la suite, les caractéristiques et propriétés du matériau utilisé, le disiliciure de molybdène (MoSi_2), seront présentées suivies des applications qui en découlent. Dans ce projet, une poudre de MoSi_2 ayant des grains nanométriques a été utilisée afin de fabriquer les pièces et c'est pourquoi la définition et les propriétés des matériaux nanométriques seront mises en évidence.

1.1 Procédé de moulage par injection de poudres

Le procédé de moulage par injection de poudres (PIM, *Powder Injection Molding*) est un procédé aux cotes finales qui permet de combiner les bonnes propriétés des matériaux métalliques et céramiques aux avantages en termes de coût et d'efficacité du moulage par injection de polymères (German, 2003, 2005a). Même s'il existe depuis 1920, c'est seulement dans les années 1990 que ce procédé a commencé à être popularisé puisque les infrastructures nécessaires à une plus grande utilisation n'étaient pas encore disponibles. Depuis, cette méthode de fabrication a pris de l'importance dans le domaine industriel dû à l'augmentation rapide du

nombre d'applications possibles. Ce procédé peut être divisé en quatre principales étapes qui seront détaillées à la section 1.1.1 de ce mémoire : le mélange des poudres métalliques ou céramiques avec les poudres polymériques, le moulage de la pièce par injection du mélange, le déliantage qui permet l'extraction des liants et le frittage qui permet d'obtenir une pièce ayant les dimensions et propriétés désirées (German, 2003, 2005a). La Figure 1.1 présente brièvement les différentes étapes du procédé.

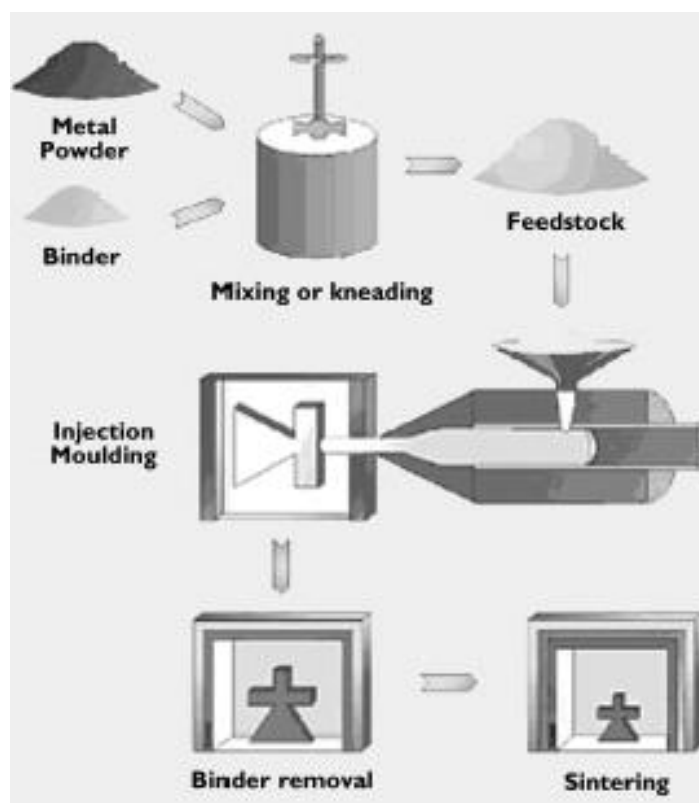


Figure 1.1 Procédé de moulage par injection de poudres (Orangeleaf Systems, 2011).

1.1.1 Description du procédé

La première étape du PIM est le mélangeage et consiste à mélanger typiquement 60% en volume de la poudre choisie pour constituer la pièce finale, généralement métalliques ou céramiques, et 40% en volume de liants polymériques qui peuvent facilement être fondus avec

une légère augmentation de la température. Selon la densité du matériau qui constitue la poudre, la fraction massique de poudre peut être de l'ordre de 85 à 98%. Le mélange doit être fait dans le but d'atteindre un arrangement de particules de poudre le plus compact tout en conservant une viscosité faible. En ce sens, la fraction solide critique correspond au moment où le mélange possède la plus grande densité alors que la viscosité approche l'infini. Si la fraction solide est augmentée davantage, alors il n'y a plus assez de liants pour remplir toutes les cavités entre les particules de poudres ce qui résulte en une diminution de la densité du mélange et de l'homogénéité de l'injection. La Figure 1.2 permet de bien mettre en évidence le concept de fraction solide critique en plus de permettre de comprendre son influence sur la viscosité et sur la densité d'un mélange (Turenne, 2010).

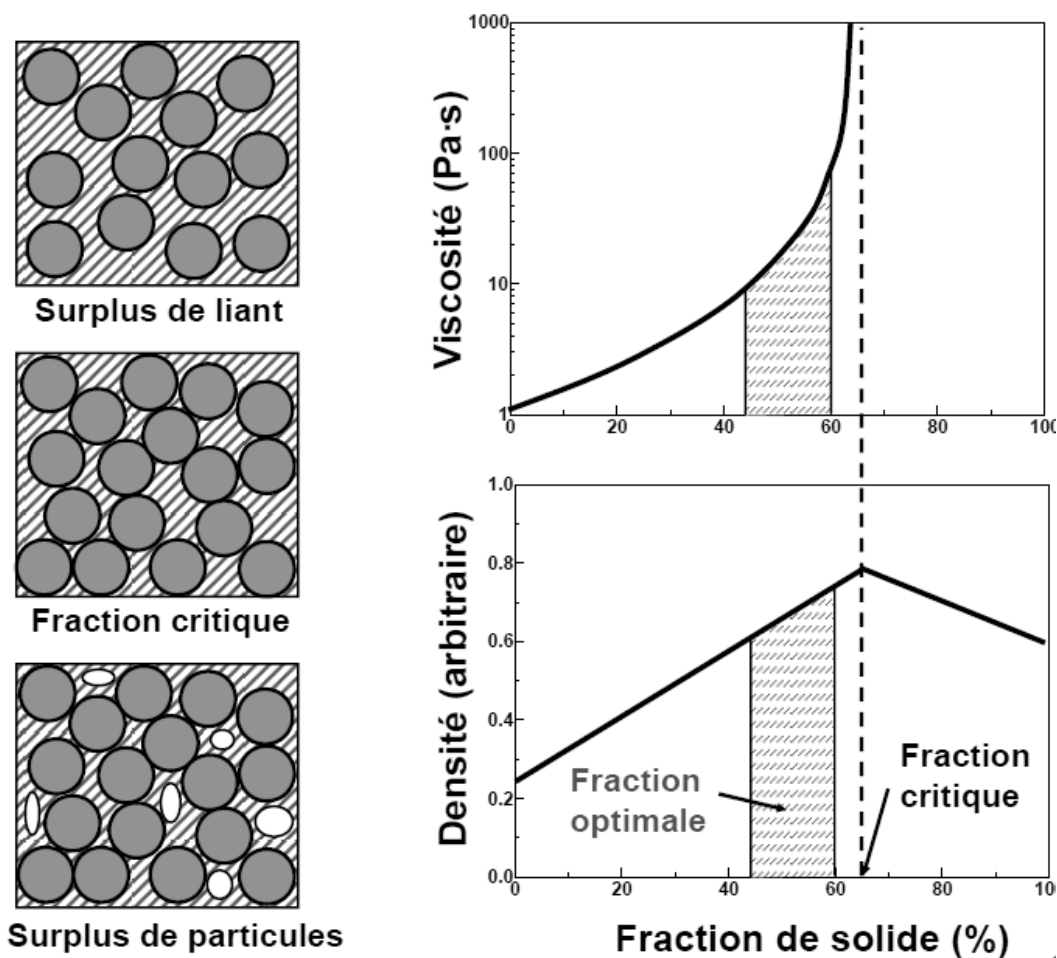


Figure 1.2 Viscosité et densité d'un mélange en fonction de la fraction solide (Turenne, 2010).

Dans le mélange, les poudres céramiques ou métalliques ont une forme plus ou moins sphérique et sont plus petites que 20 μm , généralement entre 2 et 8 μm , puisque de fines particules de poudre facilitent la densification lors du frittage. Les liants sont un mélange de cires, huiles, polymères, lubrifiants et surfactants. Ceux largement utilisés en industrie incluent la paraffine, le polyéthylène et le polypropylène. On utilise habituellement des liants polymériques à bas point de fusion et au moins un polymère à plus haut point de fusion qui permettra de conserver la forme de la pièce après déliantage, mais avant frittage. Il peut aussi être nécessaire d'ajouter un surfactant au mélange afin que les surfaces de la poudre et des autres liants soient bien en contact les uns avec les autres. Un bon surfactant mouille bien la poudre et mouille bien les liants, ce qui permet d'obtenir un mélange homogène.

Lors de la deuxième étape, l'injection, le mélange est chauffé afin que les liants présents soient fondus. Ensuite, une pression exercée sur ce mélange de liants fondus et de poudres permet de l'injecter dans un moule afin de lui conférer une forme particulière désirée. Plus la pression d'injection est élevée, plus la quantité de poudre du mélange peut être élevée. La température utilisée est telle que les liants sont fondus alors que la poudre, qui possède un point de fusion généralement beaucoup plus élevé que celui des liants, reste intacte. Rapidement, le moule froid abaisse la température des liants qui se solidifient. La pièce peut alors être démoulée et elle possède la forme de la pièce finale, mais des dimensions plus grandes. La pièce moulée et non déliantée se nomme pièce à vert. Plus les propriétés mécaniques à vert sont élevées, plus il est facile de manipuler la pièce sans la briser.

La troisième étape est celle du déliantage, c'est-à-dire l'extraction des liants de la pièce afin qu'il ne reste que la poudre. Les liants polymériques à bas point de fusion peuvent être extraits par décomposition thermique, par dissolution dans un solvant ou par extraction par capillarité. Cette première étape du déliantage laisse une porosité ouverte dans la pièce. Il est important que la pièce déliantée ait gardé la même forme qu'elle avait après moulage. La tenue de la pièce est aidée par le liant polymérique à plus haut point de fusion qui sert de squelette à la pièce déliantée qui n'est pas encore frittée. Lors de la montée en température du frittage, ce dernier liant pourra être éliminé par décomposition thermique à travers la porosité ouverte.

La dernière étape consiste à lier les particules de poudre entre elles et se nomme frittage. Ce phénomène se produit naturellement lorsque les particules de poudre sont soumises à des températures auxquelles les mouvements atomiques sont possibles et suffisamment facilités ce qui se produit généralement bien en deçà de la température de fusion du matériau. Le frittage résulte en une densification de la pièce et cette dernière se mesure par le rétrécissement linéaire qui varie habituellement autour de 15%. Ainsi, les dimensions de la pièce finale sont environ 15% plus petites que les dimensions du moule utilisé. La Figure 1.3 présente l'aspect d'une pièce avant et après frittage pour mettre en évidence le rétrécissement de la pièce. Cette densification est due à la diminution de la porosité laissée par l'extraction des liants lors du déliantage. Le produit final possède d'aussi bonnes propriétés que les méthodes plus traditionnelles de mise en forme de métaux ou de céramiques.



Figure 1.3 Pièce après déliantage (gauche) et après frittage (droite) (Dumas, 2008).

Finalement, il est important de mentionner que le PIM possède de nombreux avantages par rapport aux méthodes plus conventionnelles de la métallurgie des poudres. Dans ces dernières, les poudres sont généralement compressées à très haute pression dans une matrice puis la pièce est ensuite frittée. La méthode de pressage et frittage limite la complexité de la géométrie qu'il est possible de donner à la pièce alors que le moulage par injection permet de former des pièces aux géométries très complexes. Dans la méthode de compaction et frittage, il est donc

souvent nécessaire d'effectuer des opérations secondaires très coûteuses telles que l'usinage et le taraudage. Le procédé PIM est donc avantageux pour des pièces complexes qui seraient difficiles à usiner par la suite comme pour des pièces faites de matériaux tels les céramiques, les aciers à outils ou les alliages de titane. De plus, le procédé PIM permet de réduire les gradients de densité dans la pièce alors qu'ils sont inévitables dans les pièces pressées. Si la pièce est frittée jusqu'à l'obtention d'une densité s'approchant de la densité théorique du matériau dont est constituée la poudre, il en résulte un mauvais contrôle dimensionnel. D'un autre côté, si la pièce n'est pas frittée jusqu'à une grande densité, alors les propriétés finales des pièces sont largement diminuées par la présence de porosité. Ainsi, le procédé PIM permet de diminuer les distorsions lors du frittage et d'obtenir un bon contrôle dimensionnel qui est généralement de $\pm 0.1\%$ (German, 2003). De plus, le fait que les particules de poudre aient un arrangement compact isotropique permet l'obtention de pièces finales possédant une microstructure homogène ce qui conduit à des propriétés supérieures à celles des pièces obtenues par d'autres méthodes de la métallurgie des poudres.

Toutefois, le procédé PIM n'est pas avantageux économiquement pour des pièces ayant des géométries très simples ou pour de grosses pièces. Les pièces typiques issues du PIM ont une dimension maximale s'approchant de 25 mm et une masse médiane de 8 g. Des pièces plus épaisses et plus lourdes peuvent être fabriquées, mais elles demandent des équipements spécialisés. De plus, le nombre de spécifications dimensionnelles est limité à environ 130. Les pièces avec trop ou peu de spécifications dimensionnelles ne sont pas de bonnes applications pour le PIM. La taille des lots de pièces à produire dépasse généralement les 5000 pièces par année et peut même atteindre des taux de production de plus de 200 000 pièces par jour.

1.1.2 Particularités du procédé PIM de Maetta Sciences Inc.

Le procédé utilisé dans le cadre de cette maîtrise est le moulage par injection de poudres sous faible pression (LPIM, *Low pressure Powder Injection Molding*). La compagnie Maetta Sciences Inc. se spécialise dans ce procédé qui s'avère quelque peu différent du procédé PIM

conventionnel qui est sous haute pression variant de 14 à 60 MPa ou 2000 à 9000 psi (German, 2003). Les mélanges utilisés en PIM sont visqueux et demandent de grandes pressions afin de pouvoir être injectés ce qui augmente les coûts globaux du procédé puisqu'il est nécessaire d'utiliser des presses hydrauliques dispendieuses. Le procédé à basse pression, quant à lui, s'effectue à l'aide de liants à bas point de fusion ce qui résulte en des mélanges moins visqueux nécessitant une moins grande pression lors de l'injection c'est-à-dire de 0.2 à 0.3 MPa ou 30 à 40 psi (German, 2003). La température nécessaire pour faire le mélange, la pression d'injection du mélange ainsi que la température nécessaire pour déliantier la pièce sont moins élevées ce qui permet de réduire les coûts du procédé.

Un autre avantage du procédé LPIM qui découle de la plus faible pression utilisée est qu'il n'y a pas de gradient de densité locale dans les pièces. En effet, une grande pression engendre des gradients de densité dans la pièce et, lors du frittage, cela résulte en une densification hétérogène et donc un contrôle dimensionnel difficile. Ainsi, le procédé LPIM permet d'avoir un meilleur contrôle dimensionnel des pièces finales et donc de fabriquer des pièces ayant des géométries beaucoup plus complexes. De plus, dans le procédé conçu par Maetta, le pourcentage volumique de poudres varient généralement entre 60% et 70% alors qu'il est typiquement 60% pour un procédé PIM.

Un type de déliantage en particulier est utilisé chez Maetta : le déliantage par capillarité. La pièce moulée faite du mélange de liants et de poudre est déposée sur un lit de poudre fine. Cette dernière doit être plus fine que la poudre du mélange afin que les liants fondus soient extraits de la pièce par capillarité. Si la poudre du mélange est plus fine que celle du lit de poudre utilisé pour le déliantage, aucun effet de capillarité n'a lieu et le déliantage ne peut pas se produire. Les poudres d'alumine sont typiquement utilisées pour ce genre d'application. Une fois les liants retirés de la pièce, cette dernière conserve la forme initiale du moulage grâce au liant polymérique à plus haut point de fusion qui sera éliminé lors du frittage.

En résumé, le procédé LPIM de chez Maetta utilise des liants à bas point de fusion, puisqu'ils ont une très faible viscosité, pour faire des mélanges contenant 60 à 70% volumique de

poudre, permet des injections à basse pression et température, utilise un déliantage thermique par capillarité suivi d'un frittage en phase solide. De plus, il est important de mentionner que le procédé PIM ne permet d'effectuer que de grandes séries de production dû aux coûts très élevés des moules et des équipements tels que les presses hydrauliques. La compagnie Maetta possède les infrastructures permettant d'effectuer de moins grandes séries.

1.1.3 Principes du frittage

Il est important de s'attarder à l'étape du frittage puisque c'est l'étape critique de mise en forme d'un matériau lorsque le but est de conserver la taille des grains ou cristallites. En effet, cette taille des grains influence directement les propriétés mécaniques de la pièce finale. Plus les grains sont gros, plus les propriétés mécaniques s'en trouvent diminuées. L'augmentation de la taille des grains se produit lors du frittage due à l'augmentation de la mobilité des joints de grains qui est activée thermiquement. Ainsi, il est important de bien comprendre et de contrôler l'étape du frittage afin de limiter la croissance des grains du matériau pour obtenir les meilleures propriétés possibles tout en ayant une bonne densification.

Le frittage est caractérisé par le mouvement des atomes qui engendre la formation de ponts entre les particules et la réduction de surface de ces particules, plus particulièrement des petites particules (German, 2005b). Quatre mécanismes peuvent contribuer à l'élargissement des ponts : diffusion en surface, en volume, aux joints de grains et l'évaporation-condensation. Les deux seuls types de mouvement atomique qui contribuent à la densification sont la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume. C'est la haute température à laquelle se fait le frittage qui fournit l'énergie nécessaire au mouvement des atomes : plus la température est élevée, plus il y a d'atomes qui peuvent se mouvoir. Dans plusieurs cas, la température peut être assez élevée pour qu'il y ait formation d'une phase liquide ce qui donne un frittage en phase liquide. Dans le présent projet, seul le frittage à l'état solide est considéré et donc, la température requise est inférieure à la température de fusion du matériau et de ses phases. De plus, les polymères à plus

haut point de fusion, utilisés comme squelette pour maintenir la forme de la pièce moulée et déliantée, sont éliminés par décomposition avant le frittage.

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie de surface des particules de poudre. Plus la surface est courbée, c'est-à-dire plus elle présente de petits rayons de courbure, plus la contrainte associée à cette surface courbe est élevée. Ainsi, les plus petites particules veulent rapidement devenir plus grosses afin d'avoir de plus grands rayons de courbure et donc de réduire la contrainte en surface. En choisissant de plus petites particules de poudre lors du procédé PIM ou LPIM, il est possible d'augmenter la force motrice du frittage et donc ces plus petites particules frittent plus rapidement.

L'étape du frittage peut être divisée en trois stades où différents phénomènes se produisent. Durant le stade initial, le diamètre des ponts formés entre les particules augmente et la porosité ouverte est concentrée le long des intersections entre trois particules. Ensuite, durant le stade intermédiaire, la porosité ouverte est sous forme de cylindres à l'intersection des particules. La diminution du diamètre des cylindres amène éventuellement à une instabilité de Rayleigh ce qui résulte en des pores sphériques fermés au début du stade final. Afin de résumer les différents stades du frittage avant de les expliquer plus en détails, le Tableau 1.1 présente les conséquences de l'augmentation de la température sur la densité, le type de porosité, la taille de grains et la forme des grains.

Tableau 1.1 Caractéristiques des différents stades du frittage.

Caractéristiques	Stade initial	Stade intermédiaire	Stade final
Densité (% théorique)	fraction solide de poudre	< 92%	> 92%
Type de pores	ouvert	ouvert	fermé
Forme des pores	espace entre particules de poudre	arrondie cylindrique	sphérique
Taille des grains	\cong taille initiale	> taille initiale	> taille intermédiaire

Le stade initial du frittage se produit la plupart du temps très rapidement et donc débute lors de la montée en température du four. Lors du frittage, le pont formé entre deux particules s'élargit de plus en plus et, dans certains cas, les centres des particules peuvent se rapprocher ce qui engendre un rétrécissement. Une particule formera autant de ponts qu'elle a de contacts avec d'autres particules environnantes. Le rétrécissement est la variation d'une longueur après le frittage divisée par la longueur initiale. La plus grande partie du rétrécissement est cependant due à la réduction des porosités. Le rétrécissement engendre ainsi une densification de la pièce qui est définie comme la variation de densité due au frittage divisé par le changement de densité nécessaire pour atteindre la densité théorique du matériau, soit la densité sans porosité. De plus, la croissance des ponts se traduit inévitablement par une réduction de la surface des particules de poudre.

Le stade intermédiaire du frittage est caractérisé par une augmentation de la taille des pores, un arrondissement de ces derniers et une faible augmentation de la taille des grains. Il peut aussi se produire une densification et les propriétés mécaniques augmentent légèrement. Les porosités restent cependant encore interconnectées durant cette étape du frittage. Elles sont de forme cylindrique et situées majoritairement aux joints de grains. L'annihilation des lacunes qui diffusent en partant des pores se fait aux joints de grains. Ce phénomène doit être compensé par une densification de la pièce. Ainsi, retarder le grossissement des grains résulte en une meilleure densification lors du frittage. En effet, plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grains, plus il peut y avoir d'annihilations de lacunes aux joints de grains et donc plus la densification est élevée. La cinétique de l'augmentation de la taille des grains est donc importante à comprendre et elle suit la tendance exprimée par l'Équation 1.1 suivante où d est la taille moyenne des grains, d_0 est la taille des grains au début du stade intermédiaire, t est le temps de frittage et k est un paramètre qui dépend de la mobilité des joints de grains qui elle, augmente avec une augmentation de la température.

Équation 1.1 :
$$d^2 = d_0^2 + kt$$

Le paramètre k est d'autant plus grand que la quantité de pores est petite. De plus, au fur et à mesure que le stade final approche, la porosité initialement interconnectée devient fermée, les pores formés sont sphériques et il n'est plus possible d'identifier les particules de la poudre initiale. La Figure 1.4 présente l'évolution de la géométrie et de la quantité de pores tout au long du frittage (German, 2005b). Au fur et à mesure que la taille des pores augmente, leur quantité diminue. Par conséquent, lors du stade final, le grossissement des grains s'accélère dû à la diminution de la quantité de porosités. En effet, les pores sont des barrières au grossissement des grains, mais il doit cependant y avoir une quantité de pores considérable pour que cela se produise. La sphéroïdisation des pores est due à l'instabilité de Rayleigh et se produit lorsqu'il ne reste que 8% volumique de pores dans la pièce. De plus, s'il y a un gaz emprisonné dans les pores fermés, celui-ci ne peut plus s'échapper complètement puisque la pression ne cesse d'augmenter dans le pore et freine la diffusion des lacunes. Il est ainsi impossible d'atteindre 100% de la densité théorique du matériau. La densification est donc arrêtée et les grains ne font que continuer à grossir ce qui a un impact direct sur les propriétés mécaniques qui ne cessent de diminuer. Tant que les pores sont situés aux joints de grains, leur taille peut être diminuée grâce au mécanisme de diffusion aux joints de grains. Si le grain grossit plus rapidement que la mobilité de la porosité, alors la porosité se détache du joint de grain et la densification est grandement ralentie puisque seul le mécanisme de diffusion en volume peut amener à une subséquente densification. Il est possible de fritter sous vide ou sous pression afin d'atteindre une densité de quasiment 100%.

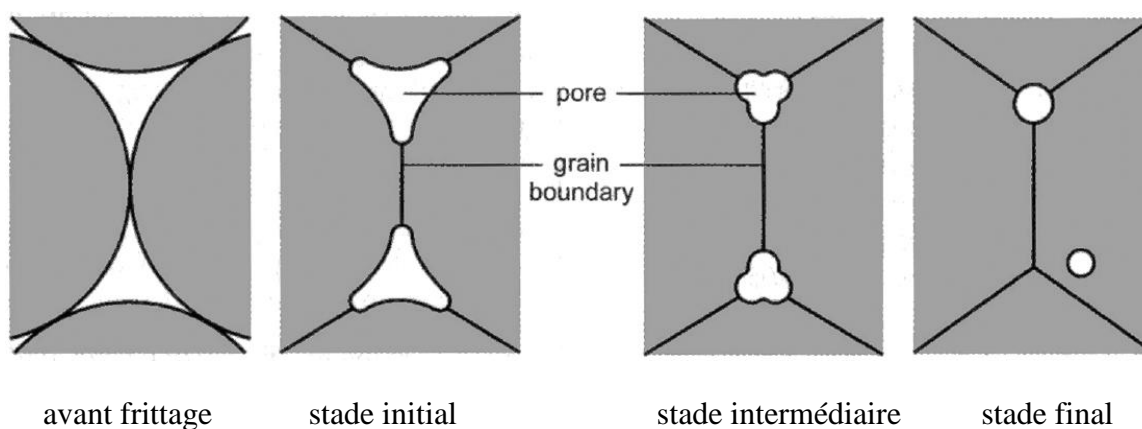


Figure 1.4 Évolution des pores lors du frittage (German, 2005b).

1.1.4 Frittage micro-ondes

Le frittage au four micro-ondes est une bonne alternative au frittage conventionnel et présente plusieurs différences dans les vitesses de chauffe, les mécanismes de chauffage et le temps de frittage requis par rapport à ce dernier. Le frittage micro-ondes permet de transférer l'énergie directement au matériau et d'y générer une distribution de température uniforme (Leonelli et al., 2008). De plus, le chauffage de la pièce est continuellement régularisé au fur et à mesure que la pièce fritte (Leonelli et al., 2008). En effet, les ponts qui se créent entre les particules conduisent les champs électromagnétiques ce qui réduit les endroits de concentration de champs électromagnétiques qui pourraient chauffer localement le matériau. Plus les ponts deviennent nombreux et larges, plus la création de chaleur à partir des micro-ondes est uniformisée et donc, plus le frittage est uniforme. La profondeur de pénétration des micro-ondes (D_p) dans le matériau augmente lorsque la fréquence des micro-ondes (f), la conductivité électrique (σ) et la perméabilité magnétique (μ) diminuent et ces relations sont traduites par l'Équation 1.2 ci-dessous (Leonelli et al., 2008).

$$\text{Équation 1.2 :} \quad D_p \propto \frac{1}{\sigma \sqrt{f \times \mu}}$$

Le Tableau 1.2 présente les caractéristiques du MoSi_2 ayant une influence sur la profondeur de pénétration et les comparent à celles d'une céramique (Al_2O_3) et des métaux (Fe, Ni). Le MoSi_2 possède une conductivité électrique près de celle d'un métal, mais plus faible que celle du Fe ou Ni. De plus, il possède une perméabilité magnétique faible plus près de celle d'une céramique. Il est donc un candidat pour le frittage micro-ondes.

Tableau 1.2 Caractéristiques de certains matériaux (Stanley, 1963).

Matériau	Conductivité électrique σ ($/\Omega\text{m}$)	Perméabilité magnétique relative μ/μ_{air}
Al_2O_3	10^{-12}	≈ 10
MoSi_2	2.2×10^6	20 à 50
Ni	7×10^6	110 à 600
Fe	10.3×10^6	150 à 10 000

Le frittage micro-ondes permet des montées en température beaucoup plus rapides que celles qu'il est possible d'obtenir lors d'un frittage conventionnel et permet donc d'économiser beaucoup d'énergie (Leonelli et al., 2008; Panneerselvam, Agrawal, & Rao, 2003; Vaidhyanathan & Rao, 1997). En effet, les micro-ondes interagissent directement avec le matériau et il y a donc moins de pertes d'énergie afin de chauffer l'air ou d'autres composantes du four (Leonelli et al., 2008). Cependant, afin qu'il soit possible de fritter le matériau, celui-ci doit être un bon susceptible de micro-ondes, c'est-à-dire qu'il doit être capable d'absorber l'énergie électromagnétique des micro-ondes et de la convertir en chaleur. Un matériau qui reflèterait les micro-ondes ne pourrait pas être directement fritté de cette manière. Le matériau est donc chauffé de manière très intensive ce qui réduit le temps de frittage nécessaire à l'obtention d'une densité finale près de la densité théorique du matériau. Il est aussi possible d'entourer la pièce à fritter d'un autre matériau susceptible de micro-ondes (Vaidhyanathan & Rao, 1997). Ainsi, ce matériau absorbe les micro-ondes, convertit l'énergie électromagnétique en chaleur et chauffe la pièce à fritter par radiation thermique qui est peu efficace à basse température, mais devient de plus en plus efficace au fur et à mesure que la température dans le four augmente.

Le frittage micro-ondes peut être fait sous atmosphère contrôlée de la même manière que dans un four conventionnel (Panneerselvam et al., 2003). Cette méthode de frittage est cependant assez récente et par conséquent, les équipements ne sont pas toujours adaptés aux expériences que l'on veut faire. Le four micro-ondes peut s'avérer trop petit pour certaines pièces et il ne

possède pas nécessairement l'appareillage requis pour fritter sous atmosphère contrôlée et ainsi, les montages expérimentaux peuvent ne pas être parfaitement étanches.

Le contrôle de la température peut aussi s'avérer plus difficile que dans un four conventionnel. Dans ce dernier, le matériau est chauffé par radiation et la température de l'atmosphère du four correspond à la température du matériau. Dans un four micro-ondes, le matériau est chauffé directement et intensément par micro-ondes. De plus, la pièce et les suscepteurs, s'il y a lieu, sont entourés de matériaux qui les isolent thermiquement. Ainsi, la température de l'atmosphère du four micro-ondes et des matériaux du four (parois en acier inoxydable, plateau de verre et roues en plastique) est toujours largement inférieure à la température du matériau ce qui rend le contrôle de la température plus compliqué et moins précis que dans la méthode conventionnelle.

De plus, il a été démontré que les champs électromagnétiques aux joints de grains et dans les porosités sont plus intenses que ceux dans les grains (Rybakov & Semenov, 1995). Ceci peut directement influencer les réactions qui auront lieu durant le frittage puisque les joints de grains et les porosités seront davantage chauffés.

Un autre désavantage du frittage micro-ondes est la capacité à répéter les expériences. D'abord, le contrôle de la température et le contrôle de l'atmosphère de frittage sont plus ardu ce qui rend les expérimentations plus difficilement reproductibles. En plus de ces deux facteurs, les conditions opérationnelles peuvent varier dû aux multiples interactions avec le champ électromagnétique qui peuvent se produire et modifier le champ électromagnétique près de l'échantillon. Ainsi, l'uniformité de la chaleur et la vitesse de chauffage peuvent être affectées (Leonelli et al., 2008).

En résumé, le frittage micro-ondes étant beaucoup plus rapide et efficace que le frittage conventionnel, le temps d'exposition à des températures élevées est moindre ce qui devrait aider à la conservation de la taille initiale des grains. Il faut cependant être vigilant quant aux contrôles

de la température et de l'atmosphère de frittage qui s'avèrent plus difficiles. Un four micro-ondes peu étanche pourrait engendrer l'oxydation du matériau à fritter et résulterait en une microstructure et une composition chimique finales indésirables.

1.2 Caractéristiques du MoSi_2

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, le matériau utilisé à travers tout le procédé LPIM de Maetta Sciences Inc. est le MoSi_2 . Afin de bien comprendre les changements que subit le matériau tout au long du procédé, il est important de bien connaître les caractéristiques du MoSi_2 . Il ne faut pas simplement s'intéresser au comportement du MoSi_2 à température ambiante, mais aussi à des températures plus élevées puisque les étapes de déliantage et de frittage du procédé LPIM impliquent des hausses en température et parce que le MoSi_2 est utilisé dans des applications à haute température. Cette section débutera donc avec une revue de la littérature concernant la réaction d'oxydation du MoSi_2 . Les propriétés physiques et mécaniques seront ensuite discutées, suivies des diverses applications qui en découlent. Finalement, les plus importantes méthodes de fabrication de la poudre de MoSi_2 seront présentées puisque ces méthodes pourraient permettre d'expliquer certaines caractéristiques de la poudre ou des pièces finales de MoSi_2 .

1.2.1 Oxydation du MoSi_2

Le MoSi_2 polycristallin est sensible à l'oxydation à des températures inférieures à 550°C (Berztiss, Cerchiara, Gulbransen, Pettit, & Meier, 1992; Chou & Nieh, 1992b). Le taux d'oxydation le plus rapide a lieu à environ 500°C et mène à la dissociation du MoSi_2 en une majorité de MoO_3 , du SiO_2 amorphe et des résidus de MoSi_2 (Cotton, Kim, & Kaufman, 1991; Jeng & Lavernia, 1994; Yao et al., 1999). Ce phénomène est dû à l'oxydation préférentielle à l'interface entre les particules et dans les fissures. Ainsi, il se produit aussi à des températures inférieures à 500°C puisque la couche protectrice de SiO_2 ne s'étant pas encore formée, il y a

oxydation aux endroits plus sensibles comme les joints de grains, les pores et les fissures (Chou & Nieh, 1992b). Ce phénomène se produit lorsque le MoSi_2 est sous forme de poudres, d'une pièce poreuse ou d'une pièce présentant des fissures, mais ne se produit pas lorsque le MoSi_2 est sous forme d'une pièce dense, par exemple pressée et frittée sous pression et à haute température. De plus, si les grains sont nanométriques (50 à 100 nm), cette dissociation du MoSi_2 peut ne pas avoir lieu (Chou & Nieh, 1992b).

Entre 600 et 1000°C, il se produit une transition entre l'oxydation qui mène à la dégradation du MoSi_2 à basse température et la formation d'une couche protectrice qui empêche toute future oxydation du MoSi_2 à haute température (Berztiss et al., 1992). À ces températures moyennes, le MoSi_2 est susceptible à l'oxydation sous forme d'une mince couche souvent fissurée ou discontinue de SiO_2 amorphe ou cristallin aux joints de grains et en surface (Berztiss et al., 1992; Chou & Nieh, 1992a, 1992b; Cotton et al., 1991). Cependant, le SiO_2 améliore le glissement aux joints de grains ce qui améliore la ténacité du MoSi_2 , mais diminue aussi grandement la résistance au fluage (Gibala et al., 1992). La meilleure façon pour prévenir la dégradation et l'oxydation du MoSi_2 est d'éviter les défauts lors de la fabrication tels que les porosités et les fissures (Jeng & Lavernia, 1994).

À haute température, c'est-à-dire à plus de 1000°C, le MoSi_2 a tendance à former une couche protectrice de SiO_2 en surface et non aux joints de grains. Le SiO_2 commence à se dévitrifier pour former une phase cristalline (cristobalite) qui peut coexister avec la phase amorphe (Berztiss et al., 1992; Cotton et al., 1991; Jeng & Lavernia, 1994). Le SiO_2 alors formé améliore la résistance à l'oxydation du MoSi_2 en formant une couche protectrice adhérente et cohérente (Pan, Surappa, Saravanan, Liu, & Yang, 1998). Le changement de la phase MoSi_2 en SiO_2 amène une diminution du silicium à l'interface entre les deux phases et, avec le temps, la formation de Mo_5Si_3 pour compenser cette diminution (Berztiss et al., 1992). Cependant, le revêtement de SiO_2 peut se rompre si la température est trop élevée. Ainsi, la température maximale d'utilisation est définie selon la température à laquelle la couche protectrice se rompt (Finn, 1991). Cette température maximale est plus élevée dans l'air et moins élevée dans une atmosphère réductrice. Par exemple, la température maximale recommandée d'utilisation du

MoSi₂ en tant qu'élément chauffant est de 1800°C dans l'air, 1600°C dans l'azote et 1550°C dans les gaz inertes. Cette formation d'une couche de SiO₂ en surface est donc importante à considérer dans le présent projet puisqu'une poudre de MoSi₂ présente une grande surface spécifique et plus cette surface est grande, plus il y aura d'oxydation (S. A. Maloy, Lewandowski, Heuer, & Petrovic, 1992). Autrement dit, à haute température et sous atmosphère oxydante, plus la densité de la pièce de MoSi₂ à fritter est faible, plus il y a d'oxydation (Chevalier et al., 2004). De plus, la poudre de MoSi₂ utilisée dans ce projet de maîtrise est assez fine ($d < 2 \mu\text{m}$) et donc la surface spécifique est très grande. Le SiO₂ en surface des particules de poudre pourrait donc être présent en grande quantité et nuire au frittage du MoSi₂ et même en changer la composition globale ce qui résulterait en des pièces finales ne possédant pas les propriétés désirées.

1.2.2 Propriétés physiques et mécaniques

Le disiliciure de molybdène (MoSi₂) est un matériau à la frontière entre une céramique et un intermétallique (Petrovic, 1995; Yao et al., 1999). En effet, la nature de ses liaisons atomiques possède des caractéristiques typiques des liaisons covalentes et métalliques. Il possède la résistance à l'oxydation à haute température d'une céramique et la conductivité électrique d'un métal. Il est abondant, relativement peu coûteux et a peu d'impact sur l'environnement puisqu'il est non-toxique (Petrovic, 1995). Il possède une température de fusion élevée de 2030°C et une masse volumique modérée de 6.31 g/cm³ (Jeng & Lavernia, 1994; Petrovic, 1995; Vasudévan & Petrovic, 1992; Yao et al., 1999). Cette température de fusion élevée lui permet d'être utilisé à des températures entre 1000 et 1700°C dépendant des applications. Il possède aussi une excellente résistance à l'oxydation dans cet intervalle de température. Il a une résistivité électrique faible et une grande stabilité thermique (K.S. Kumar & Liu, 1993; Petrovic, 1995). Pour fin de comparaison entre le MoSi₂ et d'autres matériaux, sa conductivité thermique est entre celle du Si₃N₄ et du SiC, son module d'Young et sa résistance à l'oxydation à haute température sont près de ceux du SiC et son coefficient d'expansion thermique est près de celui du Al₂O₃ (Yao et al., 1999). Il possède aussi une grande résistance à l'usure puisqu'il démontre une dureté élevée (Pan et al., 1998). De plus, puisqu'il possède une conductivité électrique relativement élevée, il est possible de l'usiner par procédé électrolytique ce qui est avantageux considérant sa

bonne résistance à l'usure (Petrovic, 1995). Le Tableau 1.3 résume certaines propriétés physiques et mécaniques du MoSi₂ (Finn, 1991; Lide & Weast, 2011a; Nakamura, Matsumoto, & Hirano, 1990; Pan et al., 1998).

Tableau 1.3 Propriétés physiques et mécaniques du MoSi₂.

Propriété	Valeur	Unité
Densité	6.31	g/cm ³
Masse moléculaire	152.11	g/mol
Dureté	900-1200	Vickers
Module d'Young	240-520	GPa
Limite d'élasticité en compression	769	MPa
Module de cisaillement	180-190	GPa
Ténacité	2.70-5.90	MPa.m ^{1/2}
Résistivité électrique	3.5×10 ⁻⁷ à 20°C 4×10 ⁻⁶ à 1700°C	Ω.m
Coefficient de dilatation thermique	6.5×10 ⁻⁶ à 20°C 10.4×10 ⁻⁶ à 1600°C	m/m.°C
Conductivité thermique	66.2 à 23°C 28.6 à 1423°C	W/m.K

La Figure 1.5 présente la structure cristalline quadratique du α-MoSi₂ qui est de type C11_b et dont le groupe d'espace est I4/mmm (K.S. Kumar & Liu, 1993; Yao et al., 1999). Les paramètres de maille indiqués sur la Figure 1.5 sont les suivants : a = b = 0.3205 nm et c = 0.7845 nm. La structure β du MoSi₂ est quant à elle hexagonale. Certains chercheurs croient que c'est à environ 1900°C que la phase α-MoSi₂ se transformerait en phase β-MoSi₂ qui est de type C40 (Jeng & Lavernia, 1994; Yao et al., 1999; Yen, Aizawa, & Kihara, 1997b). Cependant, Boettinger et al. ont pour leur part découvert que la phase α-MoSi₂ est maintenue jusqu'à la

température de fusion (Boettinger, Perepezko, & Frankwicz, 1992). Il serait donc approprié de faire une étude plus approfondie sur ce sujet en particulier.

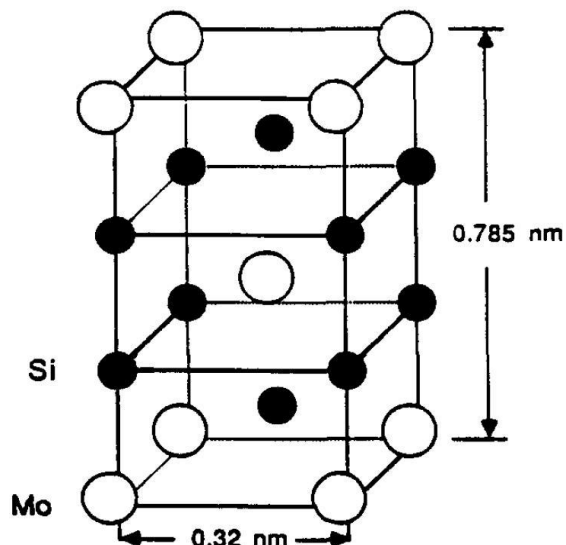


Figure 1.5 Structure cristalline du α - MoSi_2 (Petrovic, 1995).

La Figure 1.6 présente le diagramme binaire Mo-Si qui permettra de mettre en évidence les différentes phases sous lesquelles peuvent se présenter le molybdène et le silicium lorsqu'ils sont dans le même système (FactSage, 2010). Dans ce diagramme, le MoSi_2 et le Mo_5Si_3 ont une structure cristalline quadratique tandis que le Mo_3Si est de structure cubique (Yao et al., 1999).

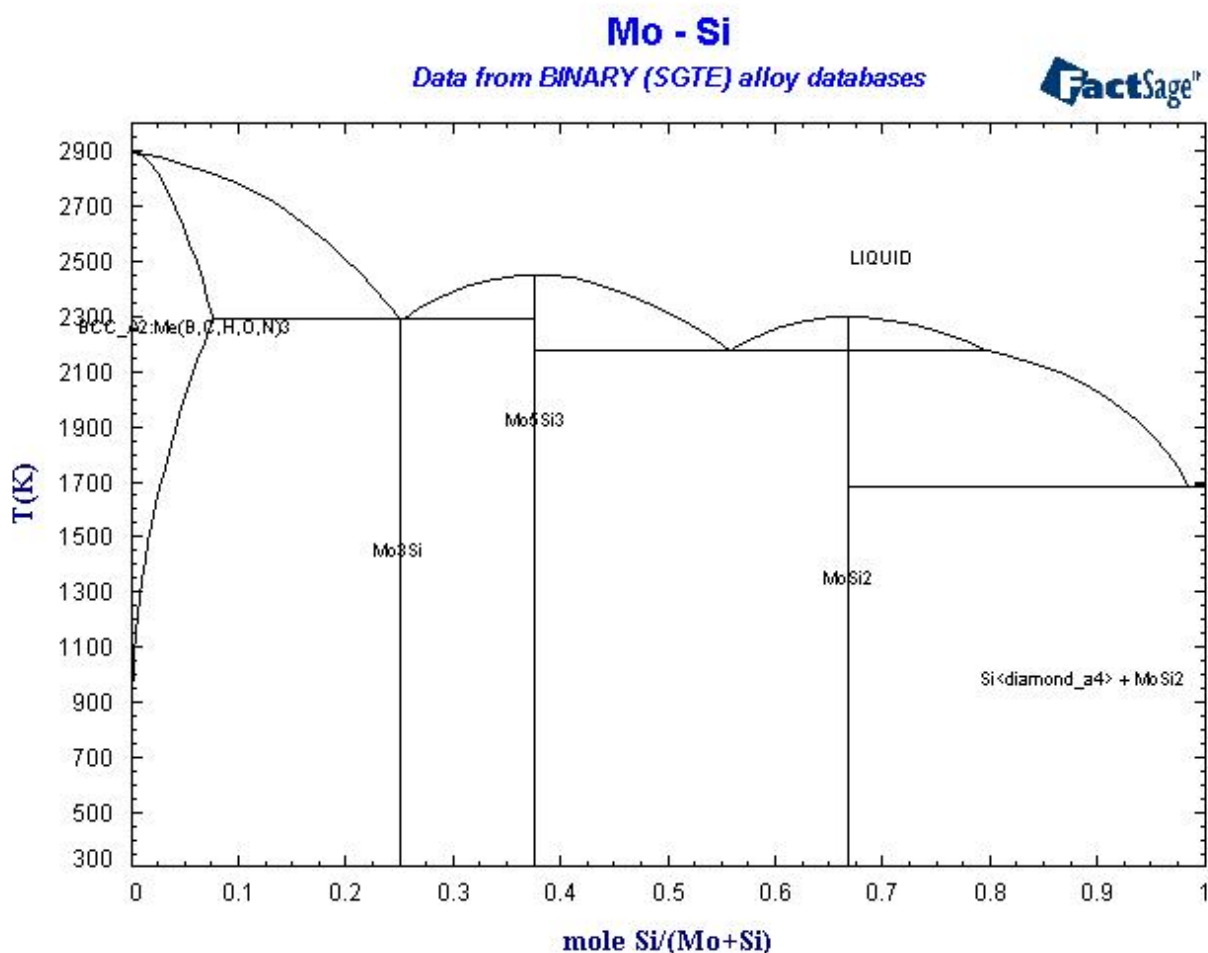


Figure 1.6 Diagramme de phases Mo-Si (FactSage, 2010).

Le MoSi_2 peut être fritté de manière conventionnelle ou bien dans un four micro-ondes puisqu'il s'avère être un bon susceptible de micro-ondes (Panneerselvam et al., 2003; Vaidhyanathan & Rao, 1997). Il a même déjà été utilisé comme matériau susceptible pour le frittage de certains matériaux (Meek, Holcombe, & Dykes, 1987). Le MoSi_2 réagit aux micro-ondes ce qui permet de le fritter rapidement. La formation de Mo_5Si_3 lors du frittage a été observée dans certaines expérimentations, qu'elles aient été réalisées dans un four micro-ondes ou dans un four conventionnel (Cotton et al., 1991; Pan et al., 1998; Panneerselvam et al., 2003). De plus, la formation de SiO_2 par oxydation du MoSi_2 a été détectée dans plusieurs cas de frittage et il s'est avéré être parfois amorphe et parfois cristallin (Berztiss et al., 1992; Cotton et al., 1991; Gibala et al., 1992; Pan et al., 1998). Il a été possible de dégager une certaine tendance indiquant

que le SiO_2 formé à basse température est généralement amorphe alors que celui formé à haute température s'avère plutôt cristallin (Liu, Shao, & Tsakirooulos, 2001). Le SiO_2 possède une dureté et un module d'Young bien inférieurs à ceux de la phase Mo_5Si_3 , qui s'approchent davantage de ceux du MoSi_2 , et donc le SiO_2 est une phase beaucoup plus indésirable que le Mo_5Si_3 (Pan et al., 1998). De plus, la phase Mo_5Si_3 est cinq fois plus résistante au fluage à haute température (1200°C) que le MoSi_2 , mais sa résistance à l'oxydation dans les mêmes conditions est très faible, beaucoup plus faible que le MoSi_2 (Fan, Hack, & Ishigaki, 1999). Le frittage du MoSi_2 se fait généralement entre 1200 et 1600°C (Pan et al., 1998; Xu, Zhang, Yan, Zhang, & Li, 2007; Yao et al., 1999). Il est possible d'éviter la formation du SiO_2 lors du frittage par l'ajout de petites quantités de carbone à la poudre initiale (Panneerselvam et al., 2003; Vaidhyanathan & Rao, 1997). En effet, puisque le carbone est un puissant agent réducteur, sa présence permettrait d'empêcher l'oxydation du Si ou du MoSi_2 .

Le MoSi_2 possède cependant des inconvénients dont certains ont déjà été mis en évidence. D'abord, sa ténacité à basse température n'est pas très élevée (Jeng & Lavernia, 1994; Newman, Sampath, & Herman, 1999; Petrovic, 1995; Vasudévan & Petrovic, 1992). De plus, sa résistance mécanique et sa résistance au fluage diminuent graduellement avec une augmentation de température et ces deux propriétés ne sont pas très élevées à haute température, c'est-à-dire à plus de 1200°C (Pan et al., 1998; Petrovic, 1995; Yao et al., 1999). La Figure 1.7 présente la vitesse de fluage du MoSi_2 polycristallin selon la contrainte appliquée pour différentes tailles moyennes de grains. La Figure 1.8 montre la ténacité du MoSi_2 selon la température pour différente teneur en carbone. Ces deux figures mettent bien en évidence les propriétés en fluage et la ténacité du MoSi_2 . Il présente cependant une transition ductile-fragile à environ 900 à 1000°C ce qui améliore sa ténacité à haute température (Panneerselvam et al., 2003; Petrovic, 1995; Vasudévan & Petrovic, 1992). D'autres rapportent que cette transition se situe plutôt entre 1300 et 1400°C lorsque le MoSi_2 est contraint en flexion (Petrovic, 1995). Ainsi, au-dessus d'environ 1000°C , c'est-à-dire dans le domaine ductile, le MoSi_2 se déforme de la même manière qu'un métal soit plastiquement par le mouvement des dislocations (Gibala et al., 1992).

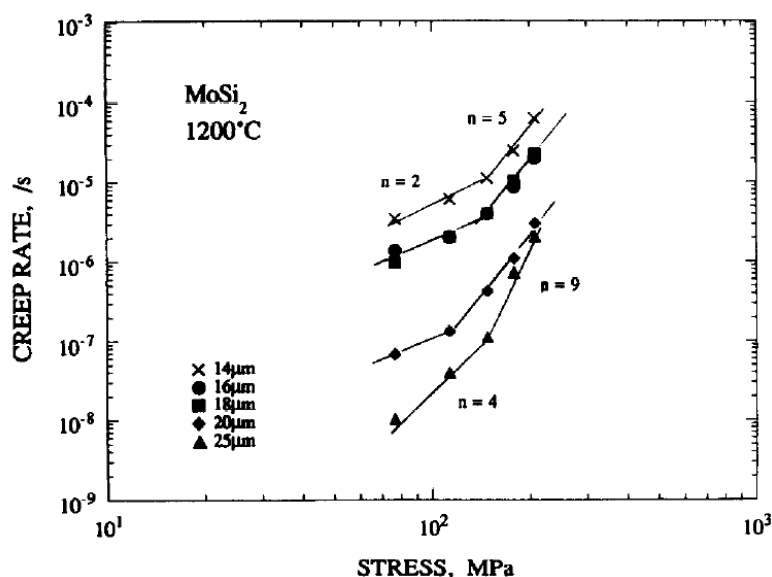


Figure 1.7 Vitesse de fluage du MoSi_2 à 1200°C en fonction de la contrainte pour différentes tailles de grains (Petrovic, 1995).

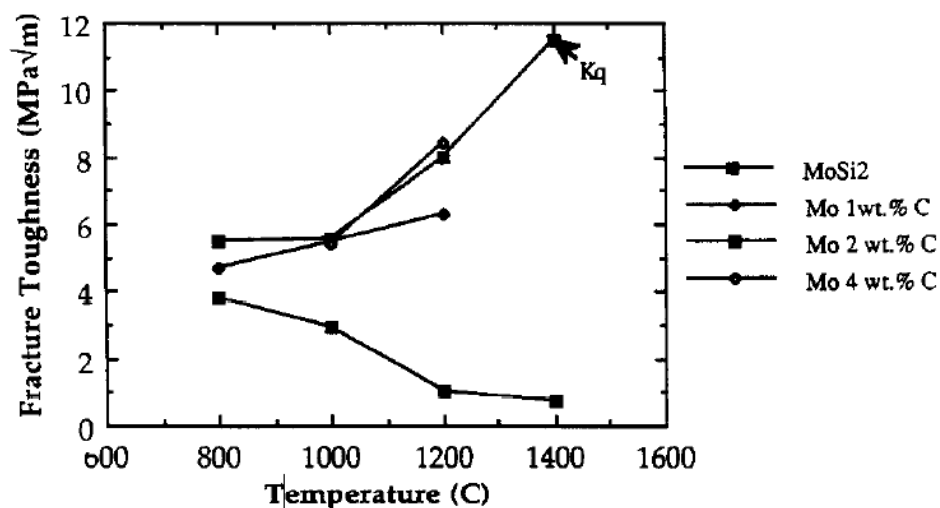


Figure 1.8 Ténacité du MoSi_2 avec différents % de carbone en fonction de la température (Petrovic, 1995).

Petrovic a démontré que la résistance mécanique du MoSi_2 dépend de la température, mais aussi du contenu en silice (SiO_2) et de la taille moyenne des grains. Plus le contenu en silice est élevé et plus les grains sont petits, plus sa résistance mécanique à haute température sera

faible puisque plus la déformation se fera par glissement aux joints de grains ce qui se produit à de plus petites contraintes que si le mécanisme de déformation dominant était le mouvement des dislocations. Cependant, de plus petits grains entraînent une augmentation de la limite d'élasticité du matériau selon la loi de Hall-Petch. En effet, la diminution de la taille des grains afin d'obtenir des grains nanométriques est une solution envisageable afin d'améliorer la résistance tout en ne détériorant pas la ductilité et la ténacité (Bohn, Haubold, Birringer, & Gleiter, 1991). D'autres chercheurs sont aussi arrivés à la conclusion que la présence de SiO_2 aux joints de grains du MoSi_2 diminue grandement les propriétés mécaniques (ténacité, résistance au fluage) à température ambiante et à haute température (Gibala et al., 1992; S. A. Maloy et al., 1992). Bref, il est important d'éviter la formation de la phase SiO_2 lors de la fabrication de pièces de MoSi_2 .

Le développement de composites à base de MoSi_2 peut être une solution envisageable afin de palier ces faiblesses. En effet, le MoSi_2 est thermodynamiquement stable avec certaines céramiques telles que SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiC et plusieurs autres (Jeng & Lavernia, 1994; Petrovic, 1995). Ces céramiques pourraient donc être utilisées comme renfort dans un composite dont la matrice est le MoSi_2 . De plus, la présence de carbone ou de SiC qui peut se former à partir du carbone, empêche la formation du SiO_2 ce qui améliore la ténacité du MoSi_2 et sa résistance au fluage à haute température (S. Maloy, Heuer, Lewandowski, & Petrovic, 1991; S. A. Maloy et al., 1992).

1.2.3 Applications

Plusieurs applications sont possibles lorsque l'on considère les propriétés du MoSi_2 et elles se situent pour la plupart dans les domaines industriel, de l'aérospatial et de l'automobile. D'abord, en industrie, le MoSi_2 a été couramment utilisé dans les fours à haute température et comme éléments chauffants puisqu'il peut résister à des longues expositions à haute température dans l'air (Finn, 1991; Jeng & Lavernia, 1994; Newman et al., 1999; Vasudévan & Petrovic, 1992). Sa fragilité en rupture et son fluage à haute température limitent cependant beaucoup sa durée de vie (Yao et al., 1999). Il est aussi utilisé dans l'industrie du verre, plus spécifiquement

dans des applications qui requièrent un contact avec du verre fondu, puisque le MoSi_2 s'avère très résistant à la corrosion lorsqu'il est immergé dans du verre en fusion (Sundaram, Hsu, & Speyer, 1995; Sundaram & Speyer, 1996). D'autres applications pour le MoSi_2 incluent des composantes de chambres à combustion sous atmosphère oxydante, des lances pour métal fondu, des échangeurs de chaleur à haute température et des brûleurs à gaz (K.S. Kumar & Liu, 1993; Petrovic, 1995).

Dans les domaines de l'aérospatial, le MoSi_2 peut être utilisé pour fabriquer des turbines à gaz puisque celles-ci sont sujettes à de hautes températures et à un environnement corrosif (Petrovic, 1995; Yao et al., 1999). Il peut donc être une composante de turbine d'avion qui subira des températures élevées telles que celles présentes dans une chambre à combustion (Petrovic, 1995). D'un autre côté, dans le domaine automobile, le MoSi_2 est employé dans des applications telles que des pièces de turbine, des rotors de turbocompresseurs et des bougies d'allumage. Dans le domaine de la microélectronique, le MoSi_2 peut être utilisé pour fabriquer des contacts et des interconnexions. Bref, il est souvent choisi pour des applications dans des environnements agressifs, corrosifs et où la température est particulièrement élevée.

1.2.4 Méthodes de fabrication

Puisque le MoSi_2 possède un très haut point de fusion (2030°C), il est difficile de la produire à partir de méthodes traditionnelles telle la fusion ou la fusion à arc (Yao et al., 1999; Yen et al., 1997b). Il existe plusieurs méthodes de fabrication qui permettent de fabriquer de la poudre de MoSi_2 dont les plus importantes sont décrites dans cette section. Une première façon de palier ce haut point de fusion est le mécanosynthèse ou alliage mécanique (PengChao & ZhongDa, 2004; Yao et al., 1999; Yen, Aizawa, & Kihara, 1997a; Zakeri, Yazdani-Rad, Enayati, & Rahimpour, 2005). Cette méthode consiste à broyer des poudres de Si et de Mo dans les bonnes proportions afin que les particules de poudres se soudent ensemble, puis le silicium et le molybdène se lient au niveau atomique formant le MoSi_2 . Plus le temps de broyage est long, plus les particules et les grains sont petits, mais plus les poudres sont écrouies. Il est ainsi possible

d'obtenir une poudre nanométrique grâce à cette méthode (Lee, 2008). Le produit final est une poudre agglomérée (Orru, Woolman, Cao, & Munir, 2001). Certains chercheurs s'entendent pour dire que le MoSi_2 reste sous la phase α qui est quadratique même avec des temps de broyage très longs et des températures élevées (Yao et al., 1999; Zakeri et al., 2005). Plusieurs autres chercheurs ont plutôt observé la formation des deux phases ou bien un changement de phase de la structure quadratique α à la structure hexagonale β lors de l'utilisation de certains paramètres opérationnels, comme un broyage très intense, très long ou une élévation de température trop grande (Hyung Sang & Kwang Seon, 1995; Lee, 2008; Orru et al., 2001; PengChao & ZhongDa, 2004; Yen et al., 1997b). La phase β - MoSi_2 s'avère stabilisée par la présence d'impuretés (Yao et al., 1999). De plus, certaines expériences ont amené à la formation de la phase Mo_5Si_3 en petites quantités après un long temps de broyage (> 40 heures) et plus le temps de broyage est grand, plus il y a de Mo_5Si_3 formé (Yen et al., 1997b).

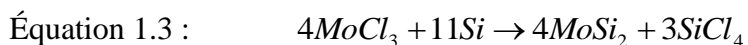
Lorsque le broyage se fait à très haute énergie, la formation du MoSi_2 ne provient pas directement de la mécanosynthèse, mais plutôt d'une réaction autopropagée induite mécaniquement (MSR, *Mechanically induced Self-propagation Reaction*) (PengChao & ZhongDa, 2004; Yao et al., 1999; Yen et al., 1997b). Le changement de mécanisme de formation du MoSi_2 est possible seulement si la proportion de Mo pour Si est près de 1 pour 2 et se distingue par un taux de réaction de formation de MoSi_2 très rapide. Le principal problème de cette technique et de la technique de mécanosynthèse est la contamination des poudres par les matériaux dont sont faits les équipements en contact avec la poudre.

Ainsi, il est possible de fabriquer des poudres de MoSi_2 par synthèse par réaction autopropagée à haute température (SHS, *Self-propagating High-temperature Synthesis*) (Deevi, 1992; Xu et al., 2007; Yao et al., 1999). En effet, l'enthalpie de formation du MoSi_2 est négative et la synthèse est possible grâce à la chaleur dégagée par la réaction exothermique. La réaction est initiée à un endroit de la pièce faite de poudres de Mo et de Si compactées ensemble, puis cette réaction se propage d'elle-même dans tout le reste de la pièce ce qui résulte en une pièce finale faite de MoSi_2 . Il est aussi possible de mettre la pièce initialement faite de poudres de Mo et de poudres de Si dans un four afin que la réaction ait lieu dans toute la pièce en même temps. Cette

méthode comporte plusieurs avantages dont une faible consommation d'énergie, une productivité élevée, de faibles coûts, des pièces finales de grandes puretés, la possibilité de synthétiser et densifier la pièce en même temps, des propriétés et microstructures contrôlées. Cependant, la réaction rapide peut engendrer des porosités ou des fissures dans la pièce. Le produit final est plutôt sous forme de solide poreux qui n'a qu'à être broyé afin de produire une poudre de MoSi_2 (Orru et al., 2001).

Une autre méthode de fabrication, semblable au SHS, est le frittage par plasma (SPS, *Spark Plasma Sintering*) (Orru et al., 2001). Cette méthode n'est cependant pas une méthode de fabrication de poudres de MoSi_2 à part entière. En effet, afin d'obtenir une pièce finale faite entièrement de MoSi_2 , il est préférable d'initialement broyer la poudre de Mo et Si ensemble ce qui forme la phase MoSi_2 qui aide au frittage (Orru et al., 2001). Des poudres de Mo et Si broyées séparément ne permettent pas d'obtenir une pièce finale de MoSi_2 lors du frittage SPS; il est nécessaire qu'une petite quantité de MoSi_2 soit présente dans la poudre utilisée lors du frittage. Plus la quantité initiale de MoSi_2 est élevée dans la poudre initiale, plus le frittage SPS est rapide et efficace. De plus, dans ces conditions menant à la réussite du frittage, des traces de Mo_5Si_3 ont été observées, mais pas la formation de la phase $\beta\text{-MoSi}_2$. Deevi a aussi réussi à former du MoSi_2 par SPS en utilisant du Mo solide et du Si liquide (Deevi, 1992). Selon ses expérimentations, plus le taux de chauffe est rapide, plus le produit final est riche en MoSi_2 et contient moins de la seconde phase Mo_5Si_3 . Cependant, le procédé SPS implique des taux de réaction généralement très élevés et il peut ainsi être difficile de contrôler la microstructure du produit final. Comme dans le cas du SHS, le produit final est une pièce généralement poreuse qui peut être broyée afin d'obtenir une poudre.

L'hydrométallurgie est une autre méthode de fabrication de poudres de MoSi_2 (Trentler, Iyer, Sastry, & Buhro, 2001). Cette méthode consiste à former la poudre à partir d'une ou plusieurs réactions chimiques menant à la formation du MoSi_2 . Par exemple, comme le démontre l'Équation 1.3 dont l'enthalpie de réaction à température ambiante (ΔH_{298}) est de -62.0 kcal par mole de MoSi_2 , il est possible de le produire à partir de la réaction entre le MoCl_3 et le Si à 500°C dans un diluant tel que LiCl ou ZnCl_2 .



Cette technique permet la fabrication de poudres nanométriques. Le diluant est ensuite éliminé en l'enlevant à l'aide de méthanol ou bien par sublimation. En plus de la mécanosynthèse, c'est une des seules méthodes permettant la fabrication de poudres nanométriques de MoSi_2 parce que les autres méthodes impliquent une élévation de température ce qui résulte en une augmentation de la taille des grains qui ne sont donc plus nanométriques. La poudre utilisée dans le cadre de ce projet a donc été produite par mécanosynthèse ou bien par hydrométallurgie suivie d'un broyage et son coût est d'environ 25\$/kg.

1.3 Nanomatériaux : définition et propriétés

Les nanomatériaux et les nanotechnologies sont des domaines multidisciplinaires assez récents qui prennent de plus en plus de place en science. En effet, ces nouveaux matériaux et technologies ont des caractéristiques particulières très attirantes autant en ingénierie qu'en chimie ou en médecine. C'est donc un des domaines les plus visibles et ayant la plus rapide expansion en science et technologie. Puisque ce domaine évolue très rapidement, il est important d'être à l'affût des derniers ouvrages et articles publiés. La présente section permettra de définir un peu plus précisément ce que sont les nanomatériaux et de mettre en évidence les propriétés qui les rendent si attrayants. Il sera donc possible de faire des liens entre le procédé de fabrication, la microstructure résultante et les propriétés qui en découlent.

Malgré que la majorité des études concernant les propriétés des nanomatériaux utilise la taille moyenne des grains pour faire un lien avec les propriétés, il est important de comprendre que ces propriétés dépendent aussi de la distribution de tailles des grains et de la structure des joints de grains (K. S. Kumar, Swygenhoven, & Suresh, 2003). De plus, comme il sera possible de remarquer tout au long de cette section sur les nanomatériaux, l'étude des propriétés des

matériaux nanostructurés n'est encore qu'à ses débuts et il existe peu d'expériences concluantes sur ce sujet. Il est difficile de trouver un procédé de fabrication de matériaux nanostructurés en volume, c'est-à-dire excluant par exemple les nanotubes, les couches minces et possédant peu de défauts. C'est un des principaux obstacles à l'étude des propriétés des nanomatériaux.

1.3.1 Définition d'un nanomatériau

Encore aujourd'hui, la frontière entre un matériau et un nanomatériau n'est pas bien définie. La plupart des scientifiques s'entendent pour dire qu'au moins une dimension du matériau doit avoir moins de 100 nm pour qu'il soit appelé un nanomatériau (Koch, Ovid'Ko, Seal, & Veprek, 2007a; K. S. Kumar et al., 2003). Cette dimension est typiquement de 50 nm et parfois même, plus petite que 10 nm. Ces dimensions ne sont pas établies arbitrairement. En effet, c'est souvent à moins de 100 nm que les comportements des matériaux changent ce qui mène à des propriétés bien différentes et inattendues. Ces propriétés sont souvent supérieures à celles des matériaux plus communs et c'est ce qui en fait des matériaux intéressants dans des applications structurales ou dans des environnements corrosifs. Ces nanomatériaux peuvent prendre plusieurs formes dont des amas d'atomes, des filaments ou tubes, des couches minces et des matériaux nanostructurés c'est-à-dire ayant des grains nanométriques. Bien souvent, le terme « nano » est employé pour désigner la taille d'une composante plutôt que directement les dimensions de la microstructure du matériau telles que les grains, phases, précipités et défauts. La présente bibliographie concerne plus particulièrement les matériaux nanostructurés c'est-à-dire dont les dimensions de la microstructure sont nanométriques (< 100 nm). Les matériaux dits conventionnels sont ceux dont la taille des grains est de l'ordre du micron, soit typiquement de 5 à 50 μm .

Il est important de mentionner que les surfaces et les interfaces sont importantes à considérer dans le comportement des nanomatériaux. En effet, dans un matériau conventionnel, il y a seulement une infime proportion des atomes qui se situent en surface ou à une interface alors que dans un nanomatériau, un grand pourcentage des atomes se trouvent en surface ou aux joints

de grains. Les propriétés des surfaces (réactivité, structure électronique, énergie de surface) se distinguent des propriétés de l'intérieur du matériau et dictent donc les propriétés d'un nanomatériau qui peuvent alors s'avérer être bien différentes de celles d'un matériau ayant des tailles de grains conventionnelles. Les particularités des propriétés physiques et chimiques d'un nanomatériau par rapport à un matériau conventionnel seront mises en évidence à la section 1.3.2 de cette revue bibliographique.

Dans les matériaux ayant des grains nanométriques, les joints de grains peuvent représenter jusqu'à 50% du volume total du matériau lorsque les grains sont réduits à leur maximum (Koch, Ovid'Ko, Seal, & Veprek, 2007d; K. S. Kumar et al., 2003). La structure cristalline interne du grain présente un ordre à longue distance alors que le joint de grains ou la surface présente un désordre atomique ayant un ordre à courte distance. C'est la présence de ces deux composantes du matériau, la structure cristalline et les joints de grains ou surface, dans les mêmes proportions qui font des matériaux nanostructurés une classe à part ayant des caractéristiques particulières.

De plus, il a été mentionné que la limite supérieure de taille de grains pour affirmer qu'un matériau est nanostructuré est d'environ 100 nm alors que la limite inférieure n'est pas établie. En effet, il est difficile d'établir une limite inférieure puisque plus les grains sont petits, plus leur caractère nanométrique semble élevé (Koch et al., 2007a). Cependant, lorsque la taille d'un grain se situe sous la barre des 5 nm, il devient difficile d'affirmer qu'il s'agit toujours d'un grain. À partir de cette taille de grains, il y a tant d'atomes impliqués dans les joints de grains et si peu dans la structure du grain lui-même qu'il est compliqué de définir et de dissocier l'intérieur du grain de ses joints de grains.

Finalement, il est primordial de comprendre que les tailles de grains discutées précédemment et dans la prochaine section ont été évaluées au microscope électronique à transmission (MET) ou par des méthodes de diffraction des rayons X (DRX) et que ces méthodes ont des limites de précision qu'il faut considérer dans les diverses analyses et discussions. En effet, la taille de grains sera déterminée par une technique de DRX seulement si la taille moyenne

n'excède pas 100 nm et que la distribution de taille de grains est étroite (Koch, Ovid'Ko, Seal, & Veprek, 2007b). Il est important d'appliquer la correction pour l'erreur instrumentale si la taille de grains est supérieure à 30 nm. Si les grains sont plus gros que 100 nm et que la distribution de la taille des grains est large, il est recommandé d'utiliser le MET afin de déterminer de manière précise la taille moyenne des grains du matériau étudié.

1.3.2 Propriétés mécaniques et chimiques

Les nanomatériaux trouvent de plus en plus d'applications et cela est dû à leurs propriétés particulières. Les sections qui suivent présentent l'influence d'une diminution de la taille des grains jusqu'à l'obtention de grains nanométriques sur diverses propriétés des matériaux : la limite d'élasticité, la dureté, le module d'élasticité, la ductilité, la ténacité, la fatigue, la superplasticité, la résistance au fluage et la résistance à la corrosion.

1.3.2.1 Limite d'élasticité et dureté

Les premières propriétés des matériaux nanostructurés à avoir attiré l'attention sont les propriétés mécaniques telles la limite d'élasticité et la dureté (Koch et al., 2007c; K. S. Kumar et al., 2003). Dans les matériaux nanocristallins, la dureté et la limite d'élasticité s'avèrent plus élevées que celles d'un matériau ayant une taille de grains conventionnelle. Si la nanostructure est très fine, soit environ 10 nm de taille moyenne de grains, la dureté et la limite d'élasticité peuvent être de 2 à 10 fois plus élevées et même davantage que lorsque les grains sont micrométriques. La limite d'élasticité des matériaux microstructurés suit la loi de Hall-Petch (Équation 1.1 de la section 1.1.3) et elle augmente avec une diminution de la taille des grains comme le présente la partie de gauche de la Figure 1.9. Une loi semblable et les raisonnements qui en découlent s'appliquent aussi pour la dureté. Le mécanisme à la base de la loi de Hall-Petch est généralement expliqué par le fait qu'un empilement de dislocations dans un grain engendre une contrainte qui, une fois assez élevée, active une source de dislocations d'un grain adjacent.

Plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grains, plus il y a d'obstacles au mouvement des dislocations et donc, plus la limite d'élasticité est élevée. Cependant, à partir d'une taille de grains de 100 nm, la pente de Hall-Petch (k) diminue et l'augmentation de la limite d'élasticité n'est plus aussi rapide pour une même décroissance de grains. À partir de 10 nm, la pente de Hall-Petch devient même négative et donc une diminution subséquente de la taille des grains n'est plus avantageuse quant à la limite d'élasticité et la dureté. Ce phénomène est encore mal compris et serait dû à l'arrêt des phénomènes de création et de mouvements des dislocations pour une taille de grains inférieure à 10 nm et à la dominance du mécanisme de glissement aux joints de grains à cette taille de grains.

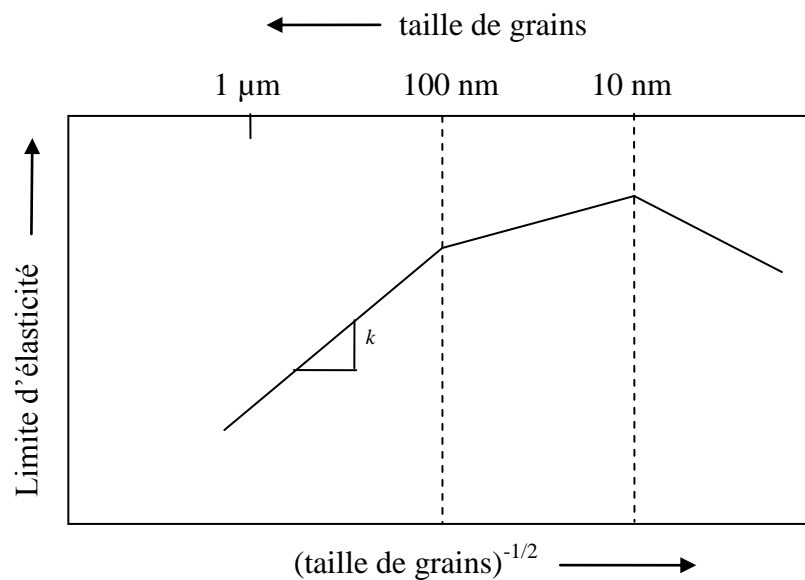


Figure 1.9 Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la taille moyenne des grains d'un matériau polycristallin métallique ou céramique (d'après K. S. Kumar et al., 2003).

Cette augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté avec une diminution de la taille des grains est applicable aux métaux purs, à leurs alliages ainsi qu'aux intermétalliques et aux céramiques (Sauthoff, 1994). Cependant, l'effet est moins marqué pour les intermétalliques et céramiques, car leur dureté et résistance proviennent en bonne partie de leurs fortes liaisons

atomiques. De plus ce phénomène n'est pas, à priori, associé aux mêmes mécanismes que pour les métaux ductiles. Il serait plus question de la taille des défauts, comme des fissures, qui serait limitée par la taille des grains si ces défauts sont intergranulaires. La Figure 1.10 présente l'évolution de la dureté en fonction de la taille moyenne de grains (d) pour un alliage de Nb₃Sn (Koch & Cho, 1992). Il est possible d'y observer une augmentation de la dureté lorsque la taille de grains diminue.

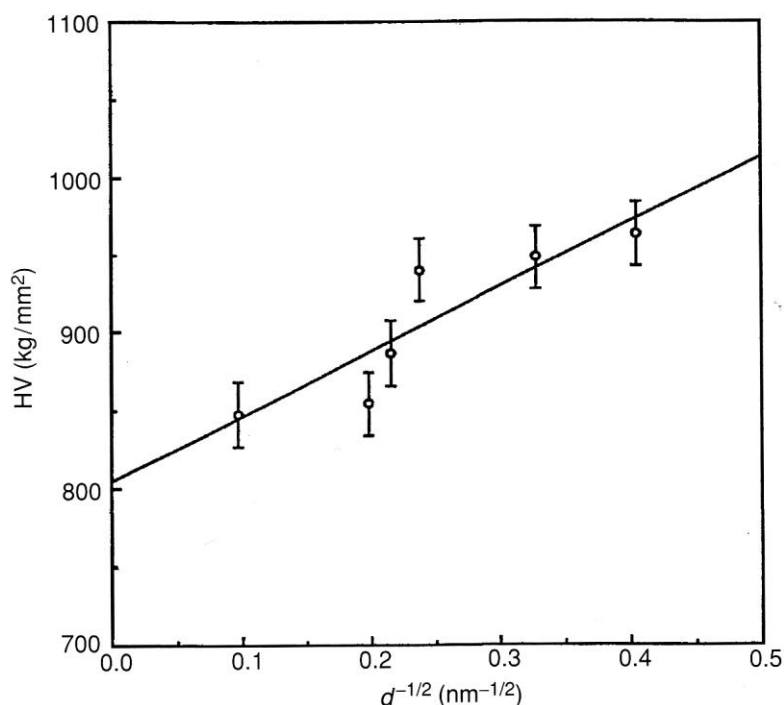


Figure 1.10 Dureté en fonction de $d^{-1/2}$ où d est la taille moyenne de grains (Koch & Cho, 1992).

1.3.2.2 Module d'élasticité

En ce qui concerne les propriétés élastiques des nanomatériaux, il a été prouvé que le module d'Young et le module de cisaillement des matériaux nanocristallins sont approximativement les mêmes que ceux des matériaux micrométriques si la taille des grains n'est pas inférieure à 5 nm (Shen, Koch, Tsui, & Pharr, 1995). À partir d'une taille de grains de 5 nm, les modules d'Young et de cisaillement du matériau nanostructuré diminuent beaucoup et

rapidement. La Figure 1.11 présente l'évolution de ces modules en fonction de la taille de grains. La ligne pointillée et la ligne pleine correspondent à la tendance pour des matériaux sans porosité ayant des joints de grains qui ont des épaisseurs de 0.5 et 1 nm respectivement. Les cercles vides représentent les valeurs expérimentales pour du fer nanocristallin fabriqué par broyage. Il est possible de remarquer que ces valeurs concordent bien avec les valeurs prédites pour des épaisseurs de joints de grains de 0.5 nm.

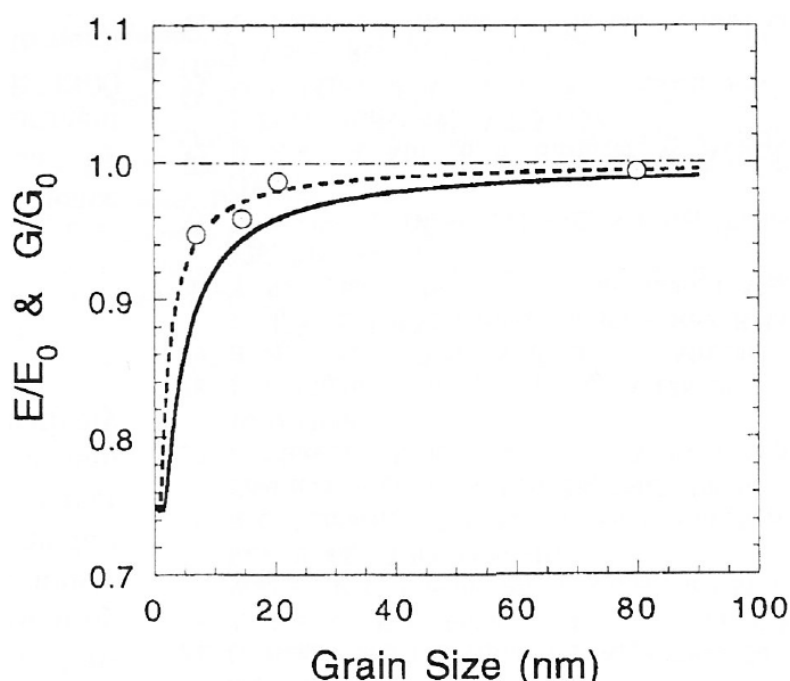


Figure 1.11 Module d'Young (E) et de cisaillement (G) de matériaux nanocristallins comparativement à ceux de matériaux polycristallins (E_0 , G_0) en fonction de la taille de grains (Shen et al., 1995).

1.3.2.3 Ductilité

La ductilité est la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se briser ou fissurer et elle peut être évaluée par l'allongement à la rupture. C'est une propriété très

importante en ingénierie des matériaux afin de mettre en œuvre un matériau et afin de s'assurer qu'il soit performant dans son application. À priori, il est possible de penser qu'une diminution de la taille de grains amène une augmentation de la ductilité, comme c'est le cas pour plusieurs matériaux ayant une taille conventionnelle de grains (Meyers, Mishra, & Benson, 2006). Cependant, plusieurs études concluent qu'il résulte une diminution de la ductilité avec une diminution de taille de grains lorsque ceux-ci sont nanométriques (K. S. Kumar et al., 2003). Ce phénomène serait attribué aux défauts provenant du procédé de fabrication (porosité, lien incomplet entre les particules) ou bien à une instabilité plastique, sous forme de bandes de cisaillement ou de striction hâtive, qui a lieu à cause de l'inefficacité des mécanismes de consolidation. En effet, les différents obstacles qui nuisent aux mouvements des dislocations, comme les défauts, les joints de grains et les précipités, peuvent entraîner la formation de microfissures qui, lorsqu'elles grandissent, mènent à la rupture du matériau (Bailon & Dorlot, 2000).

Cependant, les grains nanométriques ont aussi un effet positif sur la ductilité. En effet, la réduction de la taille des grains jusqu'à l'obtention d'un matériau nanostructuré permet de diminuer la température de transition ductile-fragile par rapport au matériau microstructuré et donc, d'améliorer la ténacité (Koch et al., 2007c). Cependant, certaines limitations à l'amélioration de la ductilité peuvent être mises en évidence. Une des plus importantes limitations réside dans le procédé de fabrication des matériaux nanométriques qui peut engendrer des défauts qui nuisent à la ductilité. Par exemple, dans les procédés de la métallurgie des poudres, il peut être impossible d'atteindre 100% de la densité théorique du matériau. La porosité ou le manque de liaisons qui en résultent affectent la ductilité à la baisse. Ce genre de procédé en deux étapes, soient la fabrication de la poudre puis la consolidation, est plus risqué que les procédés en une étape, comme la fabrication par déformation plastique sévère, qui permettent de minimiser la quantité de défauts dans la pièce finale. Ainsi, la minimisation des défauts est la solution à envisager afin d'obtenir des pièces qui présentent une bonne ductilité (Meyers et al., 2006). La densité de dislocations atteint rapidement un plateau dû à la restauration dynamique et à l'annihilation des dislocations et c'est seulement après de grandes déformations qu'il est possible d'obtenir un durcissement par écrouissage. Une des approches utilisées consiste à introduire une distribution bimodale de tailles de grains par le procédé de fabrication.

1.3.2.4 Ténacité et fatigue

La ténacité des matériaux nanocristallins n'est pas bien comprise dû à la difficulté de mettre en évidence les facteurs intrinsèques et extrinsèques qui influencent la ductilité et la résistance en fatigue des matériaux (Koch et al., 2007c; K. S. Kumar et al., 2003). La diminution de la taille des grains influence certainement l'initiation et la propagation de fissures et permet généralement d'améliorer la ténacité et la résistance en fatigue. Ces mécanismes ne sont pas encore bien compris dans des matériaux ayant des grains nanométriques. Un raffinement des grains mène à une augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté ce qui aide assurément à une meilleure résistance en fatigue. D'un autre côté, de gros grains peuvent résulter en une meilleure ductilité ce qui améliore généralement la résistance en fatigue. De plus, de la même manière que la ductilité, la ténacité est largement affectée par la présence de défauts. Bref, la plupart des études ne se concentrent pas sur les propriétés de ténacité et de résistance à la fatigue. Le peu d'études qui se sont attardées à l'analyse de la ténacité des matériaux nanocristallins ne suffisent pas à mettre en évidence les liens entre cette propriété et la taille des grains.

1.3.2.5 Superplasticité

Une autre propriété dont il faut discuter dans le cas des matériaux nanocristallins est la superplasticité qui est le phénomène par lequel les métaux, céramiques et intermétalliques peuvent se déformer considérablement jusqu'à des déformations à la rupture typiques de plus de 200% et pouvant même atteindre plus de 2000% (Koch et al., 2007c). Plusieurs indications permettent de conclure qu'un matériau microstructuré est superplastique. Par exemple, la température de déformation doit être d'au moins 0.5 fois la température de fusion, les grains doivent être équiaxes, plus petits que 10 μm et ne doivent pas beaucoup croître à la température de l'essai. Typiquement, les matériaux présentant des grains conventionnels peuvent subir des vitesses de déformation de 10^{-5} à 10^{-2} s^{-1} . Les matériaux nanostructurés présentent généralement une meilleure superplasticité que leurs homologues microstructurés. Les vitesses de déformations qu'il est possible d'atteindre tout en conservant le phénomène de superplasticité sont plus élevées

et les températures auxquelles cela se produit sont plus faibles. Par exemple, Taketani a démontré qu'un alliage à base d'aluminium possédant des grains de 70 à 200 nm présente un comportement superplastique à une température de 500°C avec des déformations de plus de 300% et des vitesses de déformation allant de 10^{-1} à 10^1 s^{-1} . Ces vitesses s'avèrent être plus élevées de plusieurs ordres de grandeur comparativement aux alliages d'aluminium conventionnels (Taketani et al., 1994). Une autre étude a été réalisée sur du nickel qui possède une taille moyenne de grains de 20 nm et qui a démontré un comportement superplastique avec des déformations de plus de 200% à une température de 280°C (McFadden, Mishra, Valiev, Zhilyaev, & Mukherjee, 1999). Cette température équivaut à 0.36 fois la température de fusion ce qui est beaucoup plus faible que la température à partir de laquelle ce comportement est normalement observé, soit 0.5 fois la température de fusion. Cependant, durant les essais de traction, contrairement aux matériaux dont les grains sont micrométriques, les matériaux nanocristallins ont manifesté un écrouissage important, des contraintes d'écoulement élevées et une croissance des grains. En effet, les petits grains initiaux sont des obstacles aux mouvements des dislocations et donc, l'écrouissage est plus important et les contraintes d'écoulement sont plus élevées.

1.3.2.6 Résistance au fluage

Le fluage est une déformation des matériaux dans le temps à contrainte constante et elle est une caractéristique importante à considérer dans le cas d'applications à haute température (Koch et al., 2007c). Plusieurs mécanismes interviennent dans le fluage et sont influencés par la température, la contrainte appliquée et la microstructure du matériau. Dépendant de l'intensité de la contrainte appliquée et de la température, le fluage peut être dominé par différents mécanismes : glissement des dislocations, montée des dislocations, mouvement des lacunes dans le grain et mouvement des lacunes aux joints de grains. Si le fluage est dominé par le mouvement aux joints de grains, il est attendu que la vitesse de fluage soit plus élevée pour un matériau nanocristallin puisqu'il présente beaucoup plus de joints de grains qu'un matériau conventionnel. Cependant, les quelques études disponibles ne s'entendent pas toutes pour conclure sur l'effet de la taille des grains sur la vitesse de fluage puisqu'il est difficile de mettre en évidence les

mécanismes précis qui entrent en jeu selon les circonstances (la température, l'intensité de la contrainte) (Cai, Kong, Lu, & Lu, 2000; Li, Blum, & Breutinger, 2004; Nieman, Weertman, & Siegel, 1990, 1991; Sanders et al., 1997). Il est donc nécessaire d'approfondir les études sur ce sujet. De plus, les tests se faisant souvent à haute température, une croissance des grains a été observée dans plusieurs cas ce qui vient fausser les résultats.

1.3.2.7 Résistance à la corrosion

Le comportement en corrosion est très important à considérer pour des matériaux trouvant des applications à haute température et dans des environnements agressifs. Les défauts, tels que les porosités et impuretés, sont des causes de mauvaise résistance à la corrosion puisque la corrosion localisée y est souvent initiée (Koch et al., 2007d). Les matériaux nanostructurés sont souvent associés à une grande quantité de défauts, provenant souvent du procédé de fabrication, et donc peuvent être considérés sensibles à la corrosion de ce point de vue. D'un autre côté, si le matériau forme naturellement un film passif en surface ce qui le protège contre l'oxydation, le fait d'avoir des grains nanométriques peut aider à la formation de cette couche protectrice. En effet, les atomes nécessaires à la formation de la couche protectrice diffusent plus rapidement par les joints de grains du matériau. Comme un matériau nanostructuré possède beaucoup plus de grains pour un même volume qu'un matériau microstructuré, le film passif se formera plus rapidement et ainsi, le matériau sera plus rapidement protégé contre la corrosion.

À la lumière des divers articles sur la corrosion des nanomatériaux, il semble impossible de généraliser l'effet d'une microstructure nanométrique sur le comportement en corrosion pour tous les matériaux que ce soient des métaux, leurs alliages, des intermétalliques ou des céramiques. (Alves, Ferreira, & Köster, 2003; Köster, Zander, Triwikantoro, Rüdiger, & Jastrow, 2001; Ralston et al., 2010; Rofagha et al., 1992; Souza, Kuri, Politti, May, & Kiminami, 1999; Thorpe, Ramaswami, & Aust, 1988). En effet, la résistance à la corrosion dépend à la fois du matériau nanocristallin étudié, des phases présentes et de l'environnement corrosif. Il est cependant possible de dégager une tendance à l'amélioration de la résistance à la corrosion

lorsque le matériau présente des grains nanométriques. Ainsi, chaque matériau doit être étudié séparément dans les conditions environnementales sous lesquelles le matériau sera en service dans son application. De plus, les conclusions qui sont tirées d'une étude en particulier ne peuvent pas être généralisées aux autres classes de matériaux ou bien à différents environnements corrosifs.

1.3.3 Stabilité thermique des grains

La stabilité thermique des grains est plus qu'importante surtout dans le cas de nanomatériaux (Koch et al., 2007b). En effet, leurs propriétés et caractéristiques proviennent de leur nature nanométrique et donc, s'il y a croissance des grains due à une augmentation de la température, ces propriétés peuvent se détériorer et le matériau peut ne plus répondre aux exigences requises dans son application. De plus, plusieurs méthodes de fabrication de matériaux nanostructurés s'effectuent en deux étapes soient la synthèse et la consolidation, comme dans la métallurgie des poudres. L'étape de consolidation ou de densification implique généralement une hausse de température et est donc une étape critique d'un point de vue de la stabilité de la taille des grains. Il faut donc réussir à consolider le matériau, tout en conservant la nature nanométrique des grains.

Le grossissement des grains se fait par des mécanismes de mouvement et de coalescence des joints de grains qui engendrent une augmentation de la taille des grains et une diminution du nombre de grains (Koch et al., 2007b). Un autre mécanisme possible, qui n'est pas effectif dans les grains conventionnels de l'ordre du micron, est la rotation du réseau cristallin dans le grain nanométrique ce qui fait disparaître le grain en le coalesçant avec le grain adjacent. La force motrice du grossissement des grains est comparable à la force motrice du frittage. En effet, la force motrice du grossissement des grains est la réduction de l'énergie libre des joints de grains par la diminution de leur surface totale. Il y a aussi des forces d'entrave au grossissement des grains et la force d'entrave dominante est liée à la mobilité limitée des joints de grains. Il se crée donc une compétition entre les forces motrices et les forces d'entrave, cette compétition étant

déterminante dans la stabilité des nanograins. Il existe plusieurs approches théoriques du grossissement des grains dans un matériau micrométrique, mais l'étude du cas des matériaux nanométriques n'en est qu'à ses débuts.

Il n'est pas très pertinent de s'attarder sur les mécanismes précis de grossissement des grains puisque ces mécanismes ne sont pas encore bien compris dans le cas de nanomatériaux. Cependant, il est d'un grand intérêt de mettre en évidence les différentes manières d'inhiber la croissance des grains et globalement, deux approches sont envisageables (Koch et al., 2007b). D'abord, il y a l'approche cinétique qui consiste à réduire la mobilité des joints de grains. Plusieurs manières permettent d'arriver à cette fin, dont l'ancrage des joints de grains par des particules de seconde phase ou par des atomes en solution solide (Koch et al., 2007b). Ensuite, dans l'approche thermodynamique, la force motrice du grossissement des grains est réduite par la diminution de l'énergie libre des joints de grains ce qui minimise la croissance des grains. Par exemple, il est possible d'ajouter des atomes en solution solide qui vont diffuser aux joints de grains et réduire l'énergie de ces derniers (Koch et al., 2007b). Il est cependant important de s'assurer que la présence d'atomes étrangers ségrégés aux joints de grains ne fragilise pas le matériau.

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE

Ce deuxième chapitre permet de décrire la méthodologie employée pour les diverses expérimentations et manipulations qui ont été faites dans le cadre de ce projet de maîtrise. D'abord, les deux méthodes de fabrication des pièces seront décrites, soient le moulage par injection à basse pression (LPIM) et la compaction de poudre (PS). La dernière étape de ces méthodes de fabrication est le frittage. Deux différentes façons de fritter ont été testées et seront décrites dans cette section, soit le frittage conventionnel et le frittage micro-ondes. Puis, les techniques de caractérisation employées pour caractériser la poudre (granulométrie, taille de grains et phases présentes), la viscosité des mélanges issus du procédé LPIM et les pièces finales (phases présentes et proportion des phases, taille de grains et densité) seront explicitées.

2.1 Fabrication des pièces

Cette section permet de décrire la méthodologie employée pour fabriquer les différentes pièces. Toutes ces pièces ont été fabriquées à partir d'une poudre de MoSi_2 fournie par *Atlantic Equipment Engineers* (AEE). Selon le fournisseur, la poudre possède une taille médiane de particules d_{50} de $7.5 \mu\text{m}$ (50% en volume des particules sont plus petites que d_{50}). Ces poudres possèdent donc des particules micrométriques, mais ses grains sont nanométriques comme il est démontré lors de la caractérisation de cette poudre à la section 3.4. Les analyses chimiques typiques de la poudre révèlent qu'elle possède les quantités d'impuretés suivantes en pourcentage massique : 0.00004% W, 0.00002% N et 0.00004% O.

2.1.1 Moulage par injection à basse pression

La première étape du LPIM consiste à faire le mélange de la poudre de MoSi_2 avec les différents liants. L'expertise et les conseils obtenus chez Maetta Sciences Inc. a permis de choisir

deux types de liants dans le cadre ce de projet: la paraffine et la cire d'abeille. De plus, à la lumière des lectures sur les différents surfactants qu'il est possible d'utiliser avec une céramique ou un intermétallique, l'octadécyltriméthoxysilane (ODTMS) a été retenu comme candidat lors des essais préliminaires puisqu'il s'est avéré bien jouer le rôle de surfactant entre le MoSi_2 et les deux autre liants (Kosmac & Janssen, 1997; Ma & Yu, 2007; Ren, He, Qu, Humail, & Li, 2007; Yajima, Shishido, & Hamano, 1977). Ceci se traduisait par un mélange homogène sans agglomération de poudres. L'ODTMS a donc été utilisé tout au long du projet de maîtrise. Avant de faire un mélange avec une grande quantité de poudres (3 kg), il est nécessaire de tester différents mélanges afin d'identifier le mélange optimal. Une fraction solide de poudres de 50% en volume a été choisie puisque des essais préliminaires ont révélé qu'il n'était pas possible d'augmenter davantage la fraction solide de poudres, une subséquente augmentation de 1 à 2% causant des agglomérats dans le mélange. Ainsi, 50% de fraction solide est très près de la fraction solide critique. Un plan d'expérimentation 3^2 , c'est-à-dire à deux facteurs et à trois modalités pour chaque facteur (quantité d'ODTMS : 4, 7, 10% en volume, quantité de cire d'abeille : 5, 10, 15% en volume) est utilisé afin d'identifier les proportions de liants menant à un mélange à faible viscosité et donc facilement injectable. Les quantités d'ODTMS, de cire d'abeille et la fraction solide étant fixées pour un même essai, il en découle une certaine quantité de paraffine. Le Tableau 2.1 présente le plan d'essais employé et la quantité de paraffine résultante y est indiquée, même si ce n'est pas directement une variable du plan d'essais. De plus, les essais ont été randomisés et effectués dans l'ordre présenté dans le Tableau 2.1. Pour chaque mélange, 100 g de poudres de MoSi_2 ont été utilisés et les quantités appropriées des différents liants ont été employées afin que le pourcentage volumique de fraction solide soit de 50%.

Tableau 2.1 Plan d'expérimentation 3^2 (randomisé).

Numéro de l'essai	% ODTMS (Variable 1)	% Cire d'abeille (Variable 2)	% Paraffine
7	10	5	85
2	4	10	86
6	7	15	78
4	7	5	88
3	4	15	81
8	10	10	80
5	7	10	83
9	10	15	75
1	4	5	91

Le mélange ayant la viscosité appropriée pour les équipements d'injection a été retenu, c'est-à-dire une viscosité inférieure à 10 Pa.s pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . Ensuite, un mélange contenant 3 kg de poudres de MoSi_2 a été fait dans le mélangeur d'une presse à injection à basse pression, équipement fourni par Maetta Sciences Inc. La viscosité des mélanges est évaluée à l'aide d'un viscosimètre Couette (modèle Brookfield DVII + Pro) qui possède un dispositif externe de contrôle de la température. Les mélanges du plan d'expérimentation et le mélange optimal ont été faits à une température de 90°C et leurs viscosités ont été mesurées à une température de 75°C .

Un fois le mélange optimal préparé dans le mélangeur de la presse à injection, des pièces ont été injectées à une température de 75°C et la pression d'injection est de 30 psi (*pound per square inch*). Deux types de géométrie ont été moulées dont les dimensions approximatives sont les suivantes: des barres de traction rectangulaires ayant une épaisseur de 0.4 cm, une largeur

maximale de 1.4 cm et une longueur de 10 cm ainsi que des disques ayant une épaisseur de 0.6 cm et un diamètre de 1.8 cm. La Figure 2.1 présente les dessins de ces deux types de géométrie dont les dimensions ne sont pas à l'échelle. L'étape suivante est le déliantage par capillarité, c'est-à-dire l'extraction des liants de la pièce. La pièce est placée dans un récipient métallique, sur un lit de fines poudres d'alumine (Al_2O_3). Ensuite, la pièce est complètement recouverte de cette poudre avant d'être insérée dans un four tubulaire fourni par Maetta Sciences Inc. Des déliantages ayant des températures maximales 800°C, 1000°C et 1100°C ont été effectués et ces températures ont été maintenues pour un plateau de trois heures. Les pièces déliantées étaient alors prêtes à passer à l'étape du frittage (voir section 2.1.3 et 2.1.4).

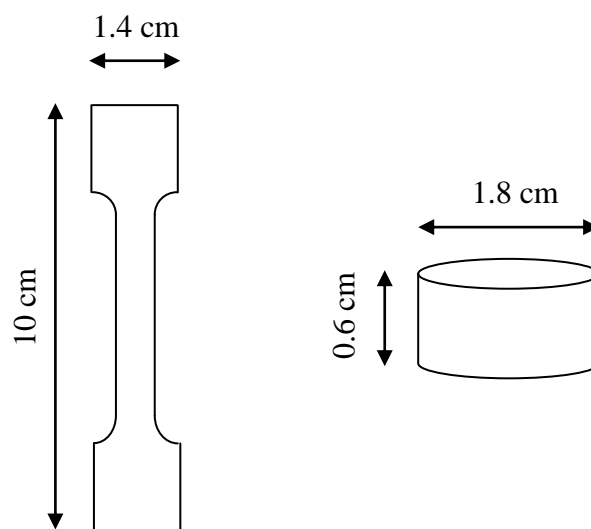


Figure 2.1 Géométries des pièces faites par LPIM : barre de traction (gauche) et disque (droite).

2.1.2 Compaction de poudres

Pour fin de comparaison entre le procédé LPIM et un procédé plus conventionnel de la métallurgie des poudres, des pièces ont aussi été fabriquées par compaction de la poudre de MoSi_2 (procédé PS). Les pièces fabriquées sont des prismes à base rectangulaire ayant une épaisseur de 0.5 cm, une largeur de 1.3 cm et une longueur de 3.2 cm. La compression a été

effectuée à l'aide d'une presse hydraulique Enerpac PER3405 et maintenue durant une minute. D'abord, la densité apparente et la densité tassée ont été déterminées. La densité apparente a été déterminée à l'aide de la norme MPIF 28 en versant la poudre de MoSi_2 dans un contenant cylindrique vide de $25 \pm 0.03 \text{ cm}^3$ puis en pesant cette poudre (MPIF Standard 28, 1998). Cette méthode a été utilisée parce que la poudre ne présente pas d'écoulement libre à travers l'entonnoir qui est normalement utilisé. La masse obtenue (30.7 g) divisée par le volume du contenant (25 cm^3) donne une densité apparente de 1.23 g/cm^3 . La densité tassée a été déterminée selon la norme MPIF 46 à l'aide d'un cylindre de $100 \pm 0.5 \text{ ml}$ et $100.0 \pm 0.05 \text{ g}$ de poudre ont été tassés à la main (MPIF Standard 46, 1998). La masse de la poudre (100.0 g) divisée par le volume qu'occupe la poudre tassée (40.5 ml ou cm^3) donne une densité tassée de 2.47 g/cm^3 .

La densité (ρ) à vert de la poudre de MoSi_2 compactée a ensuite été mesurée pour différentes pressions de compaction et est présentée à la Figure 2.2. Cette dernière permet d'identifier la compaction optimale, c'est-à-dire celle qui permet d'obtenir la meilleure densité après compaction sans que la pression exercée ne soit trop élevée et ne cause la délamination de la pièce (retour élastique de la pièce causant un bris de celle-ci). Sur cette Figure 2.2, il est possible de remarquer qu'à partir d'une pression de 12 tsi (*ton per square inch*), la densité n'augmente plus beaucoup pour des augmentations subséquentes de pression. En fait, elle passe de 4.87 à 4.97 g/cm^3 , une augmentation de 0.1 g/cm^3 , lorsque la pression passe de 12 à 20 tsi. Le gain en densité n'est donc pas très grand pour une grande augmentation de la pression. Par comparaison, la densité passe de 4.33 à 4.87 g/cm^3 , une augmentation de 0.54 g/cm^3 , lorsque la pression passe de 4 à 12 tsi. De plus, à partir d'une pression de compaction de 16 tsi, les échantillons compactés présentent des problèmes de délamination. Ainsi, une pression de 12 tsi a été choisie pour compacter tous les échantillons utilisés dans ce projet de maîtrise. Les pièces compactées passent ensuite directement à l'étape finale du frittage. De plus, le facteur de compressibilité peut être calculé en divisant la densité à vert (4.87 g/cm^3) par la densité apparente (1.23 g/cm^3) ce qui donne 3.96. La densité théorique du MoSi_2 est de 6.31 g/cm^3 .

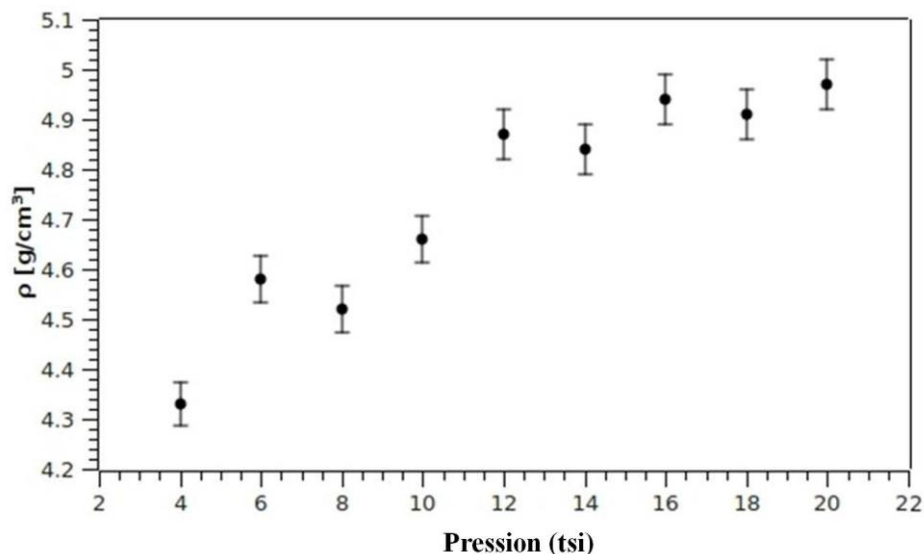


Figure 2.2 Densité de la poudre de MoSi_2 compactée (ρ) selon de la pression de compaction.

2.1.3 Frittage conventionnel

Des fours tubulaires fournis par Maetta Sciences Inc., dont les modèles ne peuvent être mentionnés par secret industriel, ont été utilisés afin de fritter les différentes pièces issues des procédés LPIM et PS. Différentes atmosphères de frittage (argon et hydrogène), temps de frittage (10 minutes et 1 heure) et températures de frittage (1250°C et 1400°C) seront testés. Les montées en température se font à $500^\circ\text{C}/\text{heure}$ ($8.33^\circ\text{C}/\text{minute}$) et à $100^\circ\text{C}/\text{heure}$ ($1.67^\circ\text{C}/\text{min}$) pour le dernier 100°C avant d'atteindre le plateau de frittage. La descente en température se fait le plus rapidement possible.

2.1.4 Frittage micro-ondes

Le four micro-ondes (Panasonic Microwave Inverter MOD III) fonctionne à une fréquence de 2.45 GHz et à une puissance de 1.3 kW. La Figure 2.3 présente une photographie de ce four à micro-ondes. Il est possible d'y remarquer un cylindre isolant au centre du four dans

lequel l'échantillon est placé et servant à isoler les composantes du four qui pourrait fondre sous la grande chaleur dégagée par l'échantillon lors du frittage à haute température. De plus, le thermocouple ainsi que l'apport de gaz inerte se fait par le dessus du four à micro-ondes. Le contrôle du temps et de la température se fait à l'aide des boutons de commande du contrôleur situé sur le dessus du four. Des essais préliminaires de frittage dans le four micro-ondes ont permis d'identifier un frittage optimal pour la poudre de MoSi_2 . Ce sont les paramètres de ce frittage optimal qui seront utilisés pour tous les frittages micro-ondes, c'est-à-dire une température maximale de 1250°C maintenue pour 10 minutes dans une atmosphère riche en argon. Le four micro-ondes n'étant pas très étanche, l'argon qui y est introduit est contaminé par l'air ambiant. La montée en température est beaucoup plus rapide que celle des fours conventionnels avec des taux de chauffe de $3000^\circ\text{C}/\text{heure}$ ($50^\circ\text{C}/\text{minute}$).



Figure 2.3 Four à micro-ondes Panasonic Microwave Inverter MOD III.

De plus, des suscepteurs sont placés autour de l'échantillon, dans le cylindre isolant. Les suscepteurs sont des matériaux qui sont aptes à absorber l'énergie électromagnétique et la convertir en chaleur et ce sont généralement des céramiques. Dans le cadre du présent projet, les échantillons ont été entourés de suscepteurs fait d'aluminosilicate qui vont leur transmettre la

chaleur permettant de rendre le frittage encore plus efficace. Finalement, certains échantillons ont été placés dans un tube de quartz. Un tuyau amène l'atmosphère désirée, soit l'argon, directement dans ce tube ce qui minimise la contamination par l'air ambiant et devrait résulter en une atmosphère plus riche en argon que lors des essais faits sans tubes de quartz.

2.2 Caractérisation

D'abord, la poudre de MoSi_2 a été caractérisée selon les méthodes conventionnelles de caractérisation des poudres en métallurgie. La distribution de la taille des particules de poudres a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Beckman-Coulter LS200 qui possède une limite inférieure de détection des particules de $0.375\ \mu\text{m}$ et une limite supérieure de $2000\ \mu\text{m}$. Des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) de type JSM-7600F sur les échantillons polis et non attaqués ont permis de mettre en évidence la forme et la taille des particules. Le microscope électronique à transmission (MET) de type Jeol JEM-2100F a fourni des images complémentaires tout en permettant d'évaluer la taille des grains dû à sa haute résolution.

Ensuite, la diffraction des rayons X (DRX) a permis de calculer la taille des grains pour la poudre et les échantillons frittés et préalablement polis. Le diffractomètre (Philips X'PERT) a été opéré à 50 kV, 40 mA, la source de rayons X est le cuivre ($\lambda = 1.54056\ \text{\AA}$) et l'angle 2θ fut varié de 20° à 110° . La méthode du calcul de la largeur à mi-hauteur des pics a permis d'estimer la taille des grains de la poudre et des échantillons afin de les comparer de manière qualitative (Langford & Wilson, 1978; Rehani, Joshi, Lad, & Pratap, 2006). Cette méthode consiste à mesurer la largeur (en degrés) d'un pic à la moitié de sa hauteur et est valable quantitativement pour des tailles de grains plus petites que $100\ \text{nm}$ alors qu'il est possible d'obtenir qualitativement des valeurs jusqu'à une taille de grains de $1\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{nm}$). Plus un pic est large, plus la taille de ses grains est petite. Le logiciel X'Pert HighScore a été utilisé pour mesurer la largeur à mi-hauteur des différents pics. L'Équation 2.1 est la formule de Scherrer et elle permet l'évaluation de la taille moyenne des grains (d) en fonction de la largeur à mi-hauteur $B(2\theta)$, de la

longueur d'ondes des rayons X (λ), de l'angle de diffraction (θ) et de la constante de Scherrer (K) qui dépend de la façon dont la largeur est déterminée, de la forme des grains et de la distribution de tailles des grains. Le logiciel utilise par défaut une valeur 0.9 pour K . Trois pics ont été choisis afin de faire l'évaluation de la taille de grains pour un même échantillon. La valeur moyenne de la taille de grains de ces trois pics a ensuite été calculée et c'est cette valeur moyenne qui a été utilisée afin de comparer les échantillons entre eux et par rapport à la poudre initiale.

$$\text{Équation 2.1 :} \quad d = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \times \cos(\theta)}$$

Une correction instrumentale a été appliquée pour obtenir $B(2\theta)$ puisque le faisceau de rayons X qui bombarde l'échantillon lors de l'expérimentation n'est pas ponctuel, c'est-à-dire possède un certain élargissement. Afin de faire cette correction, du silicium ayant de très gros grains, pas de contraintes résiduelles et ayant été recuit, c'est-à-dire dont la largeur des pics est seulement due à l'élargissement du faisceau de rayons X, a été analysé au DRX en choisissant les mêmes paramètres expérimentaux qu'avec le MoSi_2 (Orru et al., 2001). La largeur à mi-hauteur du pic de silicium a été mesurée (B_{Si}) pour le pic le plus proche de celui du MoSi_2 pour lequel la taille de grains doit être évaluée et dont la largeur à mi-hauteur est B_{MoSi_2} . Pour calculer la contribution instrumentale à la position du pic de MoSi_2 , l'Équation 2.2 a été utilisée. En effet, le pic du silicium utilisé pour évaluer la contribution instrumentale n'a pas nécessairement exactement la même position que le pic de MoSi_2 analysé et donc, la contribution instrumentale n'est pas la même. La valeur de $B(2\theta)$ obtenue à l'aide de cette formule est ensuite insérée dans l'Équation 2.1 afin d'estimer la taille de grains et elle n'inclut qu'une contribution due à la taille nanométrique des grains et non pas due à l'élargissement du faisceau de rayons X lors du bombardement de l'échantillon (contribution instrumentale).

$$\text{Équation 2.2 :} \quad B(2\theta) = B_{\text{MoSi}_2} - B_{Si} \times \frac{\sin(\theta_{\text{MoSi}_2})}{\sin(\theta_{Si})}$$

La DRX a permis d'identifier les phases présentes dans la poudre et dans les échantillons frittés à condition que cette phase soit cristalline et qu'elle soit présente à plus de 5%. Les spectres rayons X obtenus sont comparés à ceux de la base de données X'Pert Database³². Le MEB est un outil complémentaire dans l'identification des phases et son utilisation en électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique permettant d'identifier les phases obtenues à l'analyse des spectres rayons X, sur les images de la microstructure. De plus, le MEB Jeol JEM-840 est équipé d'un spectromètre à dispersion des électrons qui permet d'identifier la composition chimique d'une phase ou d'un endroit précis de la microstructure.

Les images en contraste chimique de la microstructure des échantillons frittés issues du MEB peuvent ensuite être analysées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image, ImageTool, afin de quantifier les proportions des phases. La densité des échantillons frittés a aussi été déterminée à l'aide de la méthode d'Archimède selon la norme MPIF 42 (MPIF Standard 42, 1997).

Finalement, la poudre initiale de MoSi_2 ainsi que quelques pièces ont aussi été envoyées dans un laboratoire externe afin de mesurer la quantité d'oxygène présent en pourcentage.

CHAPITRE 3 ARTICLE: CONVENTIONAL AND MICROWAVE SINTERING OF MoSi₂ NANOSTRUCTURED POWDER: POWDER AND PARTS CHARACTERISATION

Auteurs : A. Martel[°], J. Arreguin-Zavala[°], A. Benaissa[°], S. Turenne[°], B. Julien*

[°] École Polytechnique de Montréal, Montreal, Quebec, Canada

* Maetta Sciences Inc., Boucherville, Quebec, Canada

Article soumis à la revue *Powder Metallurgy* le 25 novembre 2010

3.1 Abstract

In this paper, molybdenum disilicide (MoSi₂) nanostructured powder is characterised by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Powder parts were fabricated by press and sinter process (PS) or powder injection molding (PIM) in order to investigate the impacts of the sintering process on the microstructure of materials and their properties. Two approaches were investigated for the sintering stage: conventional and microwave sintering. The microwave approach does not necessitate as high temperature as conventional sintering and is much shorter. The sintered specimens were characterized (density, microstructure, phases) to compare the efficiency of the different sintering approaches and their ability to maintain the nanograins of the initial MoSi₂ powder. The microwave sintering resulted in smaller grain size than either the PS or PIM conventional sintered parts.

Keywords: Powder injection molding; MoSi₂; Microwave sintering; Conventional sintering; Powder metallurgy; Characterisation

3.2 Introduction

Components in gas turbines are subjected to severe mechanical stresses, high temperature and corrosive environments.¹ Numerous metallic superalloy materials have been developed for these applications. First efforts gave materials that required cooling during operation since upper temperature limit is about 1100°C.¹ To increase the turbine inlet gas temperature and improve performance, materials presenting high strength, low-density and good degradation resistance at high temperatures must be used. The fabrication method of these components should also allow shaping of the complex shape turbine geometry parts.

In this paper, molybdenum disilicide is considered as the raw material. MoSi₂ presents a high melting point (2030°C) and good mechanical resistance at high temperature.¹ MoSi₂ also exhibits good mechanical properties at room temperature and has an excellent oxidation resistance and moderate density (6.31 g/cm³) which are important characteristics for such applications.¹ Furthermore, powder with finer grain size can lead to smaller final grain size which promotes higher strength. Thereby, nanometric powders are of great interest in applications where high mechanical stresses are induced to the parts.

Powder injection molding (PIM) is a fabrication method that enables processing complex shape geometries with accurate dimensions viable for automated mass production.² This method consists of four processing steps: mixing, injection, debinding and sintering.³ The first step involves mixing the powdered material with a polymeric binder to obtain feedstock. The feedstock is then injected under pressure into a mold to form the component and allow cooling to solidify the component before ejection. The molded part is the green part and has the oversized dimensions of the desired component. The polymer is then extracted from the green part by solvent, thermal or wick debinding. The method used in the present study is the wick debinding in which the binder is removed from the part by the capillary action of the alumina wicking fine powder. Parts are then heated at high temperature in the sintering step, which promotes densification giving a final part having the accurate final desired dimensions. This step enables

particles bonding and elimination of the porosity resulting in shrinkage of the part and increase of the mechanical properties.

The sintering step is the critical step of PIM because it involves high temperature which can result in grain growth that could destroy the nanostructure. The principal advantage of using microwave sintering is that the energy is directly transferred to the material resulting in an uniformly distributed heat in the part.⁴ Energy and time saving are direct consequences of these advantages which lead to a sintered part in a shorter time.⁷ This allows sintering of the part without excessive grains growth and thus, the initial nanometric grain can be maintained in the final part. The uniform and volumetric heating also results in enhanced mechanical properties.⁴

In this study, nanometric MoSi₂ powder is used to produce pressed and sintered parts and injection molding parts. Microwave and conventional sintering techniques are compared regarding the final density, the phases present in the final parts and the resulting microstructure (porosity and grain size).

3.3 Experimental

3.3.1 Material and methods for parts fabrication

The MoSi₂ powder used in this work has a mean particle size, d_{50} , of 7.5 μm . Typical chemical analysis reveals the following impurities: 0.00004% W, 0.00002% N and 0.00004% O. The last step of powder fabrication method is mechanical alloying and high-energy milling. The PS parts have a rectangular shape of about 0.5 cm thick, 1.3 cm wide and 3.2 cm long. The compression was made using a hydraulic press Enerpac PER3405 at 12 tsi during 60 seconds. Parts were sintered at 1250°C for 10 minutes under argon atmosphere in a microwave furnace (Panasonic Microwave Inverter MOD III) working at 2.45 GHz and 1.3 kW. Others parts were sintered in tubular furnaces the different sintering conditions listed in Table 3.1. Sintering profile A was used with the conventional method and the microwave method.

Table 3.1 Sintering used for the PS and PIM parts.

Sintering profile	Atmosphere	Higher plateau temperature	Higher plateau time
A	Argon	1250°C	10 minutes
B	Argon	1250°C	1 hour
C	Argon	1400°C	1 hour
D	Hydrogen	1400°C	1 hour

The feedstock used to process the PIM parts were fabricated by mixing 50% volume of MoSi₂ powder and 50% volume of a proprietary binder system for low pressure injection molding from Maetta Sciences. Two different PIM parts were injected: rectangular traction bars of 0.4 cm thick, 1.4 cm wide and 10 cm long and a small disk of 0.6 cm thick with a diameter of 1.8 cm. Thermal debinding was conducted up to 800°C with a soak time of 3 hours under argon atmosphere as to eliminate all the binder and increase the resistance of the semi-finished parts. No extensive pre-sintering was observed on the parts which remained brittle in the debound state. The debound PIM samples were processed according to sintering treatments presented in Table 3.1.

3.3.2 Characterisation of powders and parts

Size distribution of the powders was determined by using a Beckman-Coulter LS200 laser diffraction particle size analyser having a lower and higher limit of respectively 0.375 µm and 2000 µm. The sintered density of the samples was measured using Archimedes' technique as per standard MPIF #42.⁵

The microstructures of the samples were observed using a scanning electron microscope (SEM) JSM-7600F and a transmission electron microscope (TEM) Jeol JEM-2100F. The

evaluation of the average grain size using microscopy proved to be difficult. XRD method of full width at half maximum peak intensity (FWHM) was preferred and allowed a qualitative comparison of the grain size between the samples^{6,7}. The X-Ray diffractometer was a Philips X'PERT, operated at 50 kV and 40 mA with a X-Ray source of Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and was used to characterize the powders and sintered samples.

3.4 Results and discussions

3.4.1 Powder characterisation

Figure 3.1 presents a typical SEM image of the MoSi_2 powder giving an idea of the size distribution. Contrary to product specification (d_{50} of $7.5 \text{ }\mu\text{m}$), results from light scattering characterisation gave the following results; d_{10} of $0.7 \text{ }\mu\text{m}$, d_{50} of $1.7 \text{ }\mu\text{m}$ and d_{90} of $4.5 \text{ }\mu\text{m}$. Images from SEM confirmed smaller particle size than the specification and also showed the irregular shape of the powder particles.

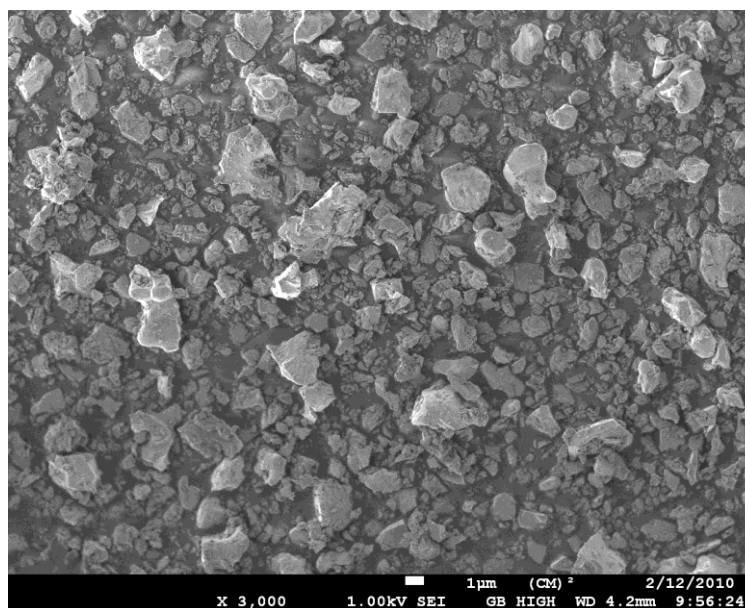


Figure 3.1 SEM image of the MoSi_2 powder as received.

The size of the crystallites observed at the TEM was difficult to measure due to the high strain present in the MoSi_2 powder, a consequence of the fabrication method by mechanical alloying or high-energy milling. Figure 3.2 presents a bright field image of the agglomerated powder and Figure 3.3 a higher magnification image. Some visible grains are circled in the latter and the scale at the left bottom of the image allowed concluding that these are nanograins. The XRD method was preferred to the TEM for crystallite size evaluation due to the difficulty in analysing and identifying crystallites on bright field images.

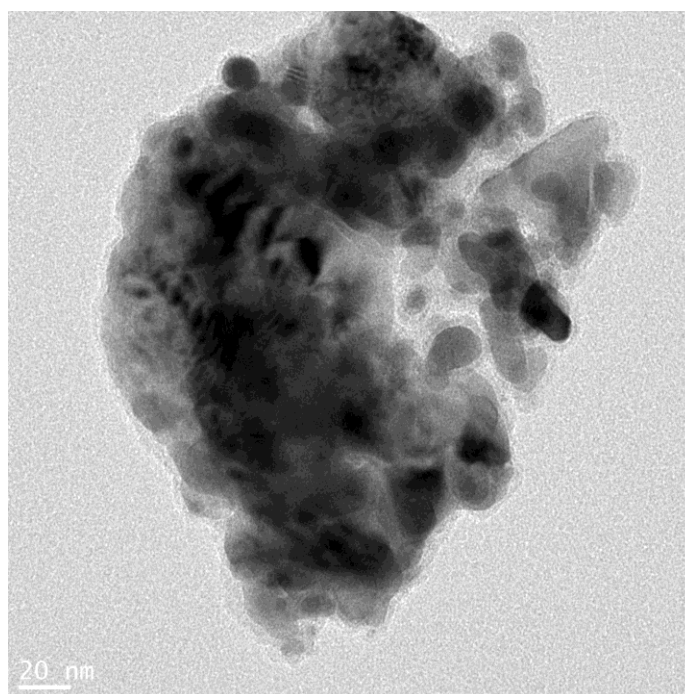


Figure 3.2 TEM bright field image of the MoSi_2 powder.

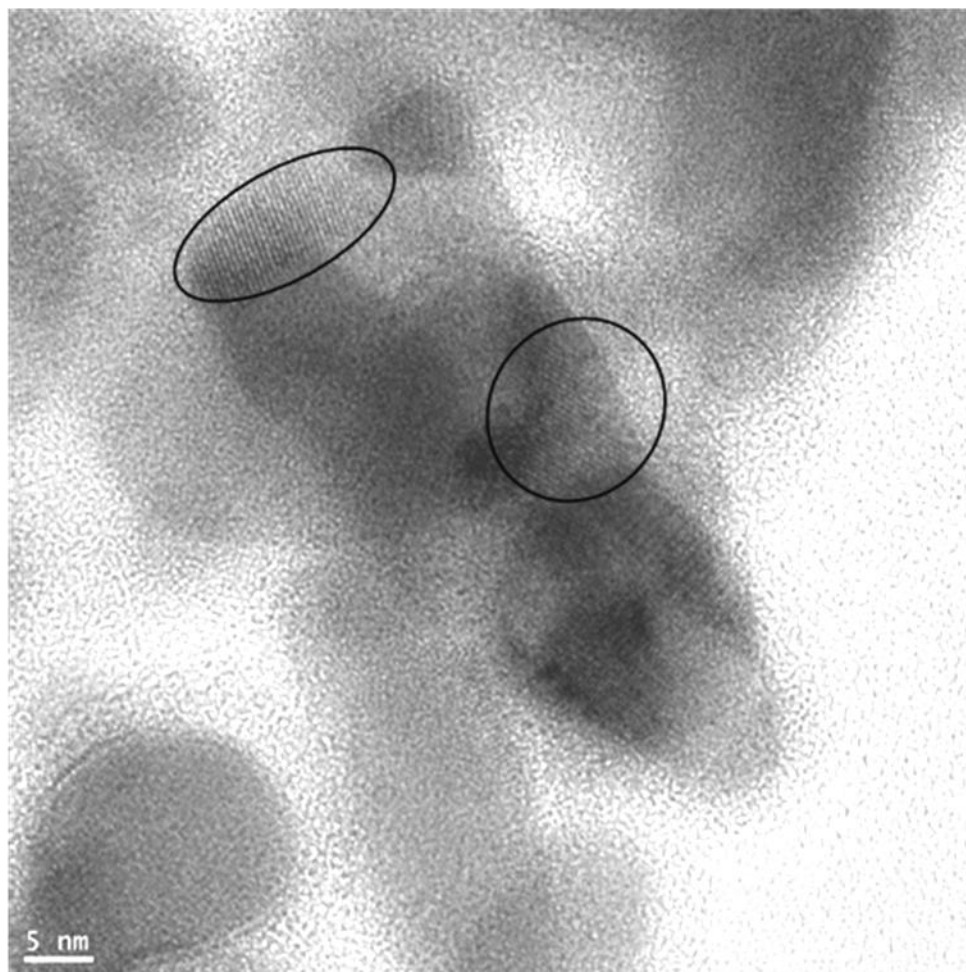


Figure 3.3 TEM bright field image of the crystallite in the MoSi_2 powder.

The XRD spectrum of the powder is presented at Figure 3.4. The estimated grain size (FWHM method) of the powder is $42 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$. The grain size calculated by this method is not very accurate because of the error generated by a wrong estimation of the background level or instrument effects.^{6,8} The peak broadening due to residual stresses was corrected with a silicon annealed sample with large grain size (bigger than $1 \mu\text{m}$). However, the grain size is calculated the same way for each sintered sample and allows comparing them in their ability to maintain the nanograins of the initial powder. The calculation was based on the three same peaks of the sample. Each peak leads to a calculated grain size and the average is used in this article for the powder and samples grain size. The error is the standard deviation of the three calculations. It is

important to understand that the grain size is used as a comparison method to characterize microstructural response to different sintering conditions.

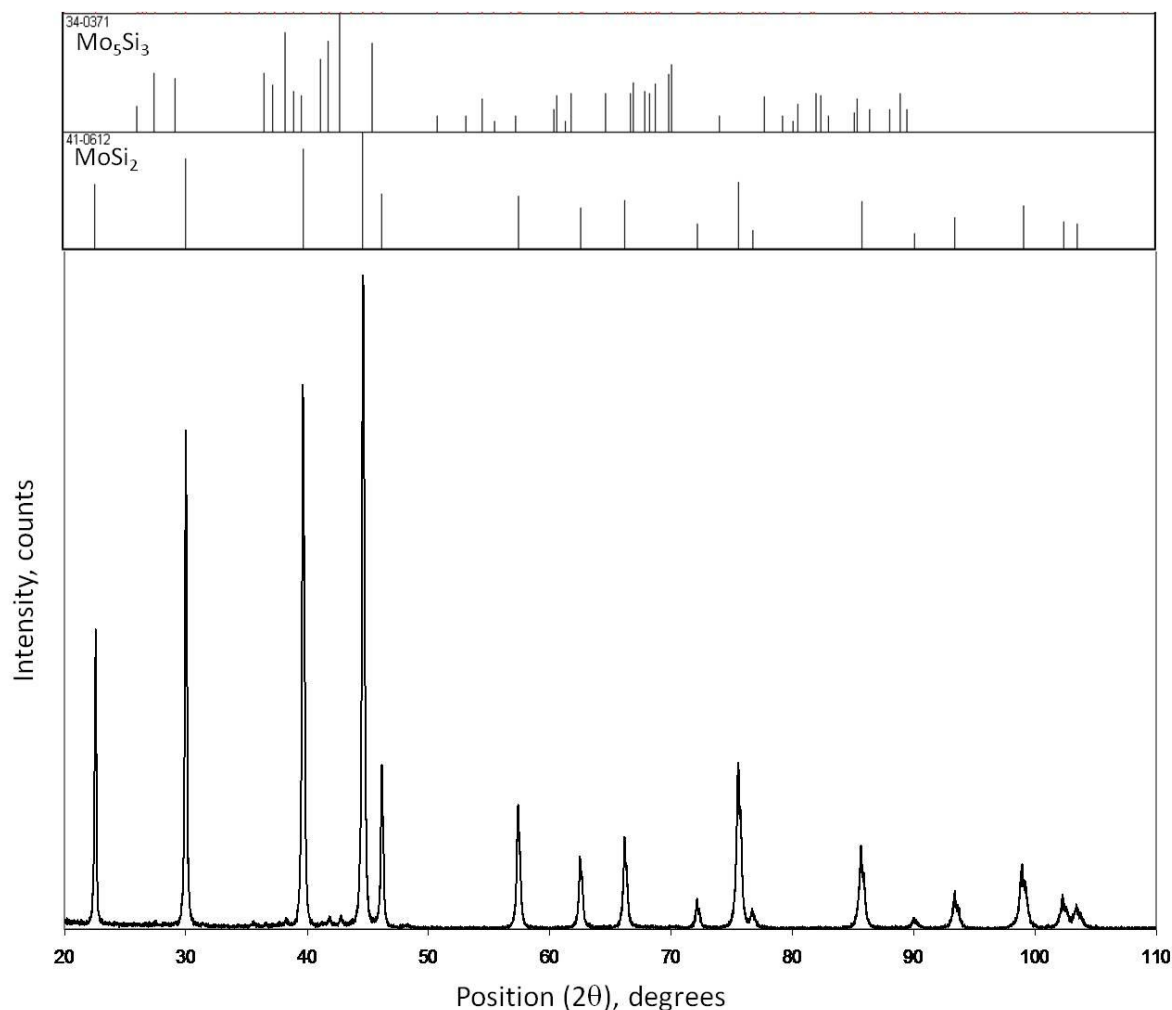


Figure 3.4 XRD spectrum of MoSi₂ powder.

Figure 3.4 presents XRD patterns taken from the X'Pert Database and the analysed powder samples. Results indicate that major peaks for the MoSi₂ and Mo₅Si₃ phases are present in the initial powder with MoSi₂ as the major phase.

3.4.2 Parts characterisation

The sintered densities of the PS and the PIM parts are presented in Table 3.2. The densities are expressed as a percentage of the theoretical density of MoSi_2 (6.31g/cm^3). Table 3.2 also contains the grain size estimated by the FWHM method from the XRD spectrum of the samples (see Figure 3.5 and Figure 3.6) in nanometers where the error is the standard deviation in nanometers.

Table 3.2 Densities of PS and PIM parts.

Fabrication method	Sintering profile	Densities (%)	Grain size (nm)
PS	A _{MW}	87.16	83 ± 36
	A	92.59	174 ± 25
	B	94.62	614 ± 23
	C	95.38	111 ± 12
	D	95.91	69 ± 5
PIM	A _{MW}	78.07	74 ± 34
	A	93.81	239 ± 11
	B	94.01	239 ± 56
	C	95.69	127 ± 13
	D	94.12	124 ± 8

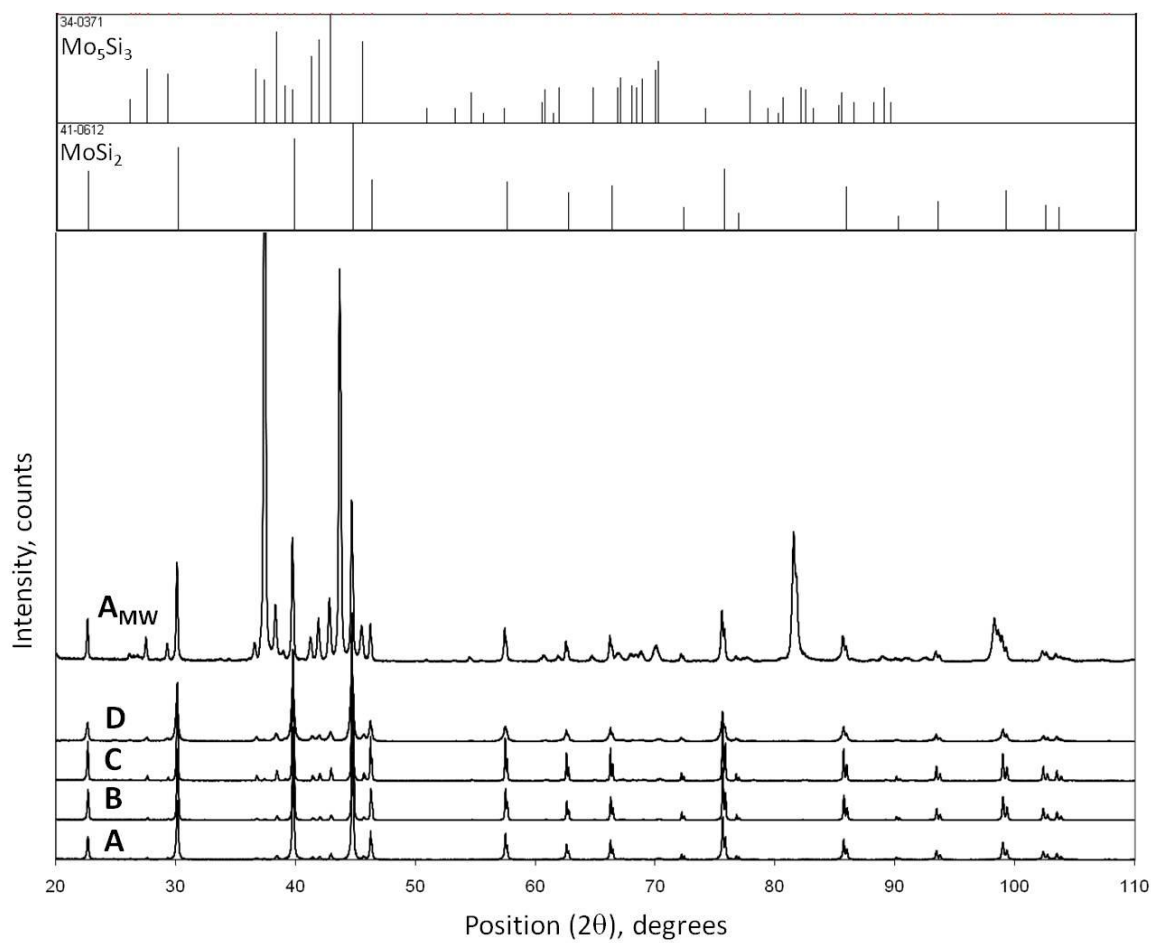


Figure 3.5 XRD spectrum of PS parts.

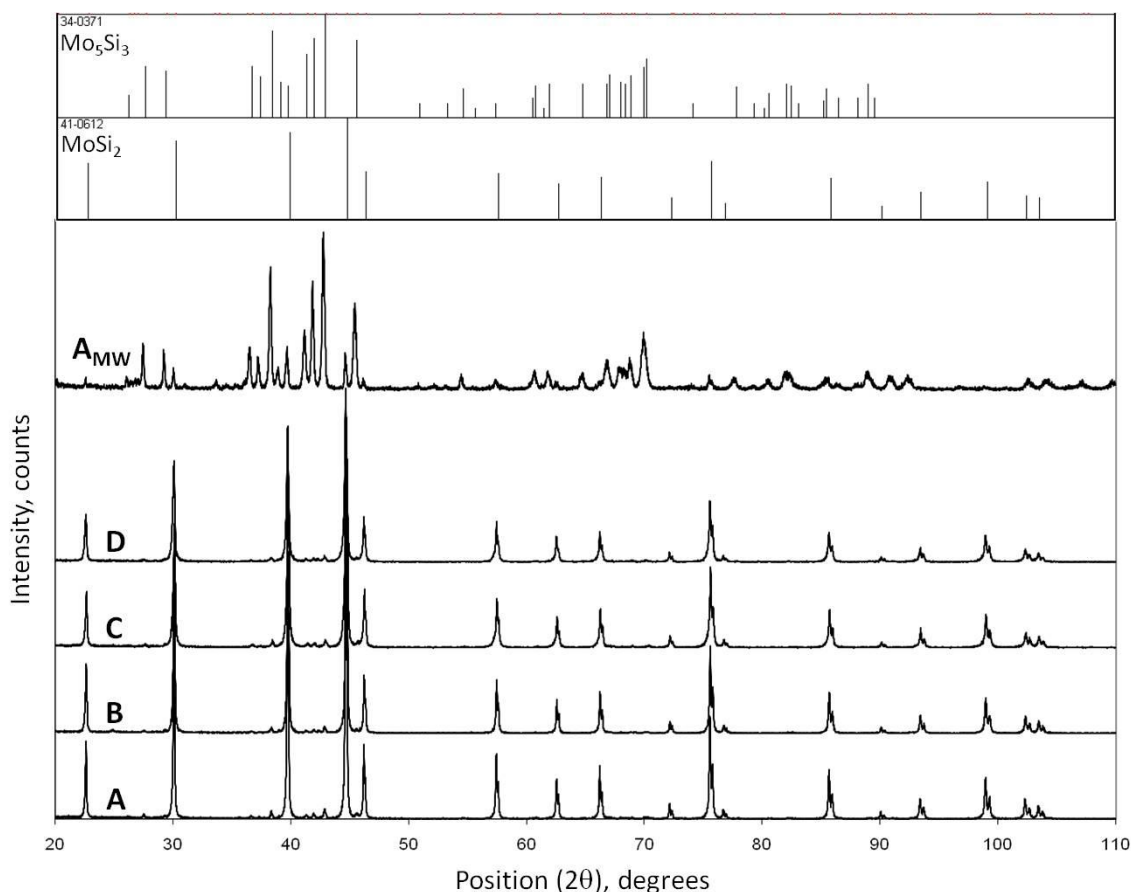


Figure 3.6 XRD spectrum of PIM parts.

Figure 3.5 and Figure 3.6 present XRD patterns resulting from the different sintering profiles for PS and PIM parts respectively. Results indicate that major peaks for the MoSi_2 and Mo_5Si_3 phases are present in both PS and PIM parts with MoSi_2 as the major phase except for the microwave sintering part which presents a lot more of Mo_5Si_3 phase. Other authors had also observed unintended production of Mo_5Si_3 phase when microwave sintering is applied.⁹ Other phases are present in the microwave sintering parts but these phases were not successfully identify yet. These peaks may be some instrumental contribution such as the sample support in the XRD device. Further work will be needed to identify these peaks.

For the same conventional sintering profile, the microstructures observed from SEM of PS and PIM parts were identical. One picture for each type of sintering is presented in Figure 3.7

being either PS or PIM part. It was shown that only the sintering profile significantly influences the microstructure within the scope of this work. However, the microwave sintering profile was conducted on PS and PIM parts and both microstructures are shown.

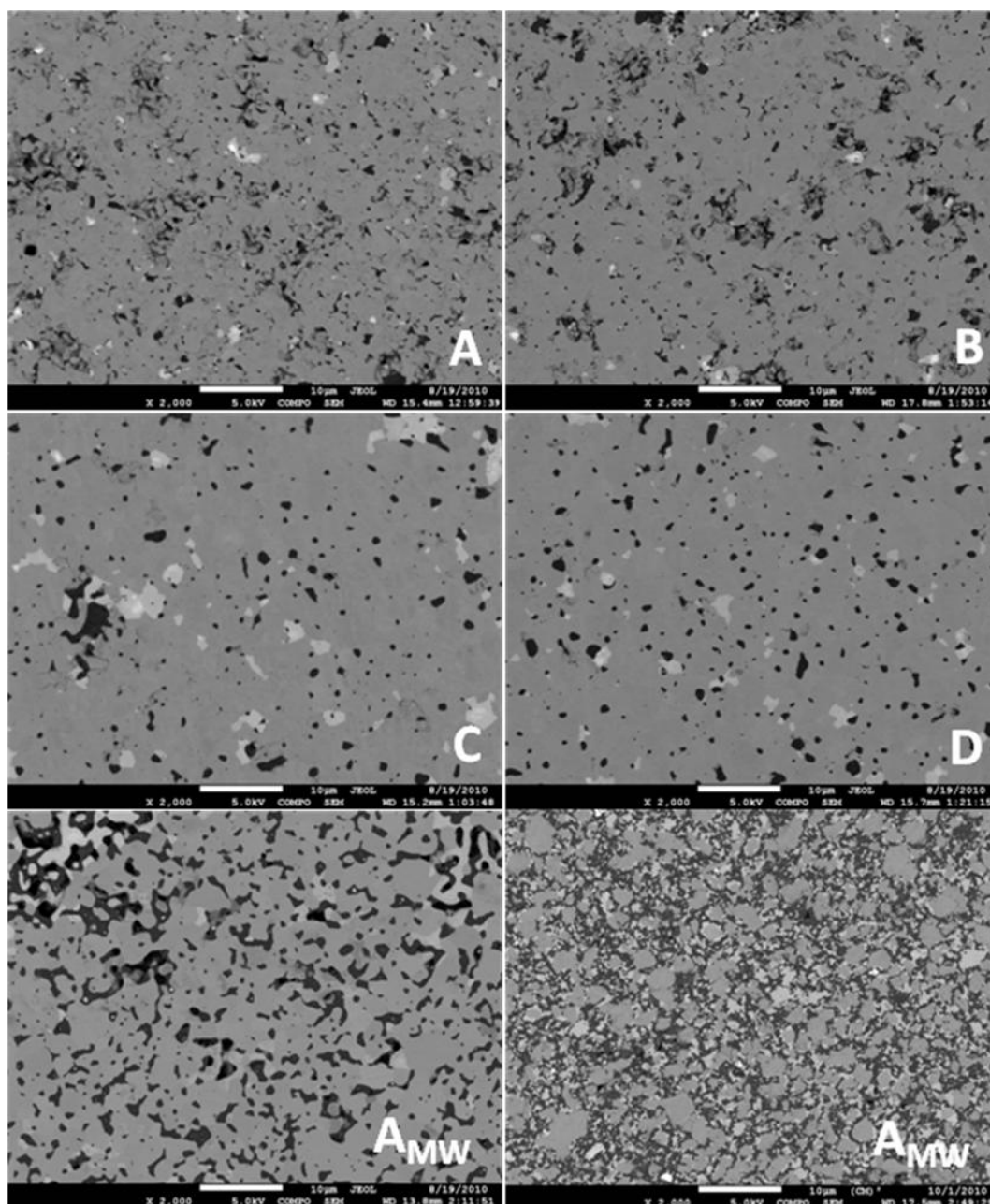


Figure 3.7 SEM images of sintering profile: A (PIM), B (PS), C (PIM), D (PS), A_{MW} (left: PS, right: PIM).

Density measurements presented in Table 3.2 indicate that all samples sintered in the conventional way have apparent densities in the range of 95% and consequently porosity in the range of 5%. Conditions A and B exhibit similar microstructures with a high content of relatively small porosities. Conditions C and D also exhibit similar microstructures and density measurements but in this case the porosities are larger and present in fewer quantities. These results indicate that the sintering temperature has a noticeable effect on pore morphology and a relatively small effect on the densification of the material. Sintering in a hydrogen atmosphere did not modify considerably the density or microstructure of the material. PS part subjected to condition A_{MW} has a density of 87% and PIM part subjected to condition A_{MW} has a density of 78%. However, these densities are based on the theoretical density of MoSi₂ without considering the presence of a lighter amorphous phase, SiO₂. This latter is more present in the microwave sintering parts so that their density is underestimated. The PIM part subjected to condition A_{MW} has a lower underestimated density because the debinding step of the PIM process involves the formation of the SiO₂ phase. The PS part subjected to condition A_{MW} has a higher density because less SiO₂ was formed since no debinding step was required in the part fabrication. Future work will be needed to estimate the quantity of SiO₂ to better evaluate the real density of the microwave sintering parts. The different phases present in these microstructures, as presented in Figure 3.8, were analysed by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) on the SEM. The following assumptions were taken considering results from EDS and XRD analyses. The grey matrix seems to be MoSi₂, the light grey phase seem to be the Mo₅Si₃ phase with small regions of a tungsten rich phase and the dark phase turns out to be an amorphous SiO₂ phase. Tungsten was found to be present in the starting powder.

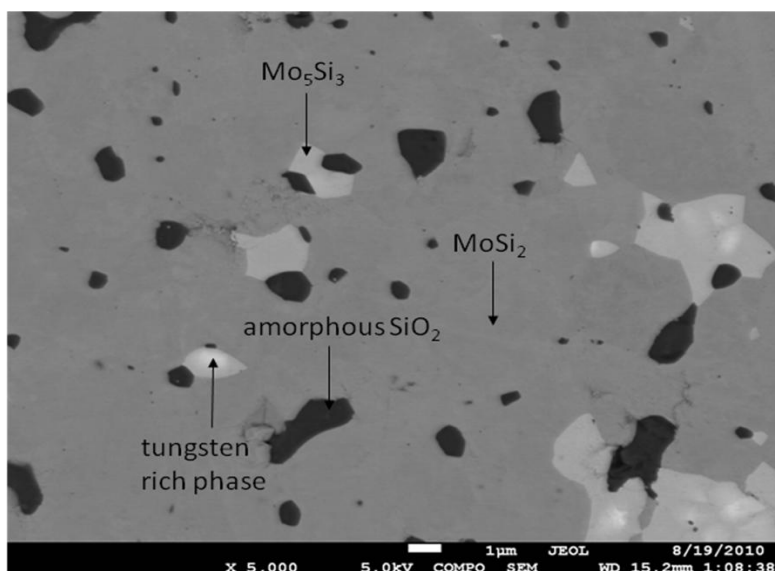


Figure 3.8 SEM image of the phases present in PIM part, sintering profile C.

Figure 3.9 presents the line that was followed for the EDS analysis of oxygen, silicon and molybdenum which are respectively presented in Figure 3.10. The grey matrix presents a certain quantity of Mo and Si as referring to the first nanometres in the Figure 3.9 and Figure 3.10. The intensities of $K\alpha$ radiations of oxygen, silicon and molybdenum are not the same across the analysed phases. It can be seen that the dark phases present lesser intensities in silicon as well as a substantial increase in oxygen intensity compared to the MoSi_2 matrix. The fact that this phase cannot be detected in the XRD spectrums even if it represents more than 5% of the sample, especially for the microwave sintering, allowed concluding that it is amorphous and the EDS analysis leads to the supposition that it is SiO_2 . The light grey phase presents a small increase of molybdenum and a decrease in silicon compared to the MoSi_2 matrix which is coherent with the ratio of Mo:Si in Mo_5Si_3 that is 5:3 or 1:0,6 compared to 1:2 for the MoSi_2 .

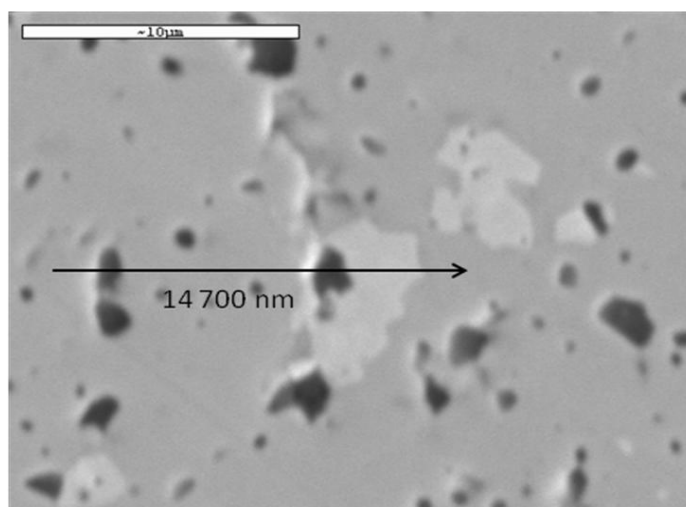


Figure 3.9 SEM image of the microstructure and the following line for the EDS analysis

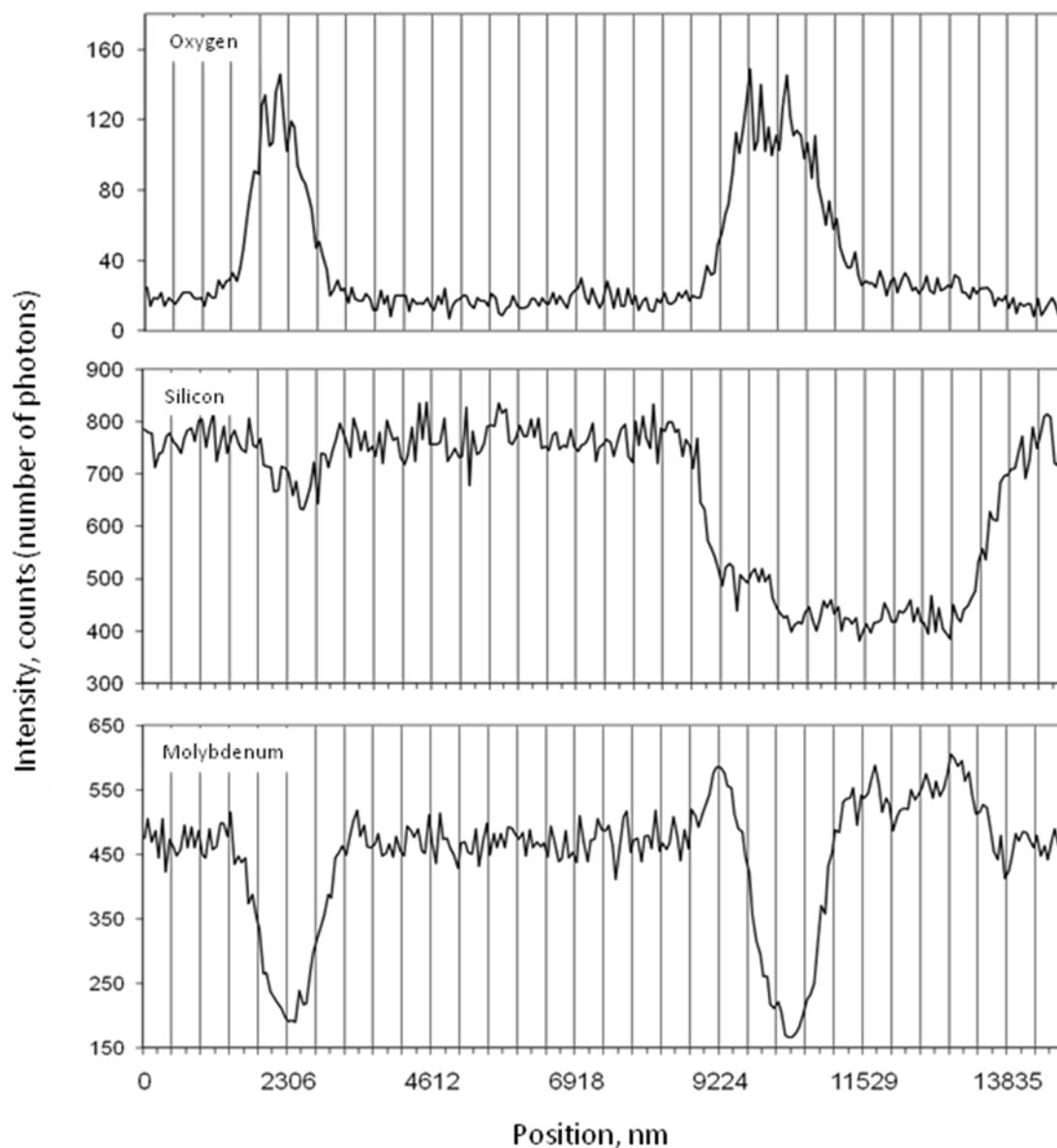
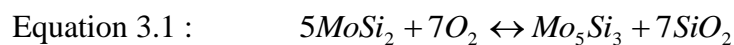


Figure 3.10 EDS analysis of O, Si and Mo.

The Mo_5Si_3 phase is more present in the sintered parts than in the initial powder. This indicates that the MoSi_2 reacts with the oxygen present in the sintering atmosphere to result in Mo_5Si_3 and amorphous SiO_2 . The reaction can be written as Equation 3.1.



Thermodynamically, this reaction was found to proceed from left to right at temperature between 800 and 1400°C, which corresponds to the sintering temperatures tested in this work. Furthermore, microwave sintered samples contained much more SiO₂ compared to conventional sintered samples regardless of temperature and atmosphere. This is coherent since the microwave used in this work was less airtight than the conventional tubular furnaces which were used. Since the SiO₂ is created simultaneously with Mo₅Si₃, it is expected that they can be found close to each other which is generally true as can be observed in Figure 3.7 to Figure 3.9.

The FWHM method to calculate the grain size of the powder shows that the initial powder has a grain size smaller than all of the microstructures of the sintered parts. As expected grain growth was manifested on samples subjected to high temperature since the initial grain size of the powders was characterized at 42 nm. No major difference was observed between grain sizes of sintered PS or PIM parts with regards to temperature. However, the microwave sintered parts resulted in smaller grain size compared to the others parts, except for the PS parts subjected to the conventional sintering profile D. The PS part subjected to the sintering profile B has an unexpected larger grain size compared to other values. Also, the PIM parts sintered at 1400°C present smaller grains than the PIM parts sintered at 1250°C, which was not expected. These results indicate that grain growth is disturbed and the high temperature is not the only parameter that influences the grain size. A possible explanation comes from the formation of second phase particles. These SiO₂ particles exert a pulling force on the grain boundary which results in restricting its motion and thus, limiting the grain growth. Further work would be needed to properly characterize these relations. Nevertheless, sintering in microwave conditions greatly minimize temperature exposition since heating rates are far greater (50°C/min) compared to conventional sintering (8°C/min). This indicates that grain growth can be minimized by increased sintering kinetics in microwave sintering. In microwave sintering the energy is directly transferred to the part and the resulting heating time is considerably reduced.^{4,10}

3.5 Conclusion

Based on all the analyses conducted in this work, the following conclusions could be pointed out:

- Contrary to product specification (d_{50} of $7.5\mu\text{m}$), results from light scattering characterisation gave a d_{50} of $1.737\mu\text{m}$ and results from XRD (FWHM) gave an average crystallite size of $42 \pm 6\text{ nm}$.
- Powders were successfully consolidated and densified by two techniques (PS and PIM) to density in the range of 95% of theoretical density except for the microwave sintering which results in apparent densities of 78 to 87%, without considering the presence of a lighter phase, SiO_2 .
- Densification was equivalent for the PS and PIM parts even if different sintering temperatures were tested (1250°C and 1400°C).
- Sintering temperature has a significant effect on the pores morphology since a higher temperature results in larger and less porosities.
- The two major phases present in the initial powder (MoSi_2 and Mo_5Si_3) were also present in the sintered parts.
- The microwave sintering is better in its ability to maintain the nanograins of the initial powder than the conventional sintering.

Mechanical properties of processed parts will be soon studied and net-shape parts with more complex geometries from PIM fabrication method will be subjected to same experiences that were done in this work. Future experiments will be carried out to have more than one sample for each condition to have results that are statistically more significant. XRD analysis will be continued to conclude about the peaks present in the microwave sintering parts that were not associated with MoSi_2 or Mo_5Si_3 . Finally, SiO_2 quantities need to be estimated from image analysis of the microstructures so that the real density of the sintering parts can be evaluated.

3.6 Acknowledgments

The authors wish to recognize the contribution of the Center for Characterisation and Microscopy of Materials (CM)² for the access to the characterisation equipments and Maetta Sciences Inc. for the access to processing and characterisation equipments. The authors also acknowledge the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for the financial support.

3.7 References

- ¹Z. Yao, J. Stiglich, and T. S. Sudarshan: *J. Mater. Eng. Perf.*, 1999, 8, 291-304.
- ²R.M. German: 'Powder Injection Molding: Design and Applications', Innovative Material Solutions, 2003, State College, PA.
- ³R.M. German, and A. Bose: 'Injection Molding of Metals and Ceramics', Metal Powder Industries Federation, 1997, Princeton, NJ.
- ⁴C. Leonelli, P. Veronesi, L. Denti, A. Gatto, and L. Iuliano: *J. Mater. Proc. Tech.*, 2008, 205, 489-96.
- ⁵MPIF Standard 42: 'Method for Determination of Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy Products', Metal Powder Industries Federation, 2010, Princeton, NJ.
- ⁶B. R. Rehani, P. B. Joshi, K. N. Lad, and A. Pratap: *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, 2005, 44, 157-61.
- ⁷L. Zhang, C. Xie, and J. Wu: *J. Alloys Compd.*, 2007, 432, 318-22.
- ⁸M. Meier: 'Crystallite Size Measurement Using X-Ray Diffraction', Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, 2004, Davis, CA.
- ⁹M. Panneerselvam, A. Agrawal, and K. J. Rao: *J. Mater. Sci. Eng.*, 2003, A356, 267-73.
- ¹⁰B. Vaidhyanathan, and K. J. Rao: *J. Mater. Res.*, 2007, 12, 3225-29.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

4.1 Mélanges et viscosités

Le plan d'expérimentation 3^2 (deux facteurs à trois modalités) a été effectué avec succès. Les viscosités des différents mélanges, qui ont tous une fraction solide de poudres de 50%, ont été mesurées et le Tableau 4.1 présente les résultats pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} .

Tableau 4.1 Viscosités (Pa.s) des mélanges du plan d'expérimentation 3^2 (randomisé).

Numéro de l'essai	% ODTMS (Variable 1)	% Cire d'abeille (Variable 2)	% Paraffine	Viscosité (Pa.s)
7	10	5	85	33.6
2	4	10	86	23.5
6	7	15	78	24.9
4	7	5	88	27.4
3	4	15	81	18.5
8	10	10	80	30.3
5	7	10	83	27.3
9	10	15	75	31.1
1	4	5	91	21.6

D'abord, il est possible de mettre en évidence que l'essai numéro 3 (en gras dans le Tableau 4.1) est celui qui présente la plus faible viscosité. C'est donc ces proportions qui seront utilisées pour faire un mélange à partir de 3 kg de poudre dans la presse à injection à basse

pression. Une simple analyse statistique de ces résultats a été faite à l'aide du logiciel Statistica où les données sont analysées en tant que mélange, c'est-à-dire qu'il y a trois facteurs dont deux sont indépendants (variables 1 et 2). Il est possible de faire une analyse statistique à partir d'un modèle linéaire ou quadratique, où le modèle est une fonction prédictive (un polynôme) qui exprime la dépendance de la viscosité en fonction des trois facteurs. Le modèle linéaire présente la réponse (viscosité) comme étant égale à une fonction dans laquelle chaque facteur est multiplié par un coefficient. Le modèle quadratique inclut des termes où il y a une interaction entre deux facteurs.

Les deux modèles ont été envisagés et le modèle linéaire s'est avéré être un meilleur estimateur de la viscosité. En effet, le modèle linéaire est significatif alors que le modèle quadratique ne l'est pas et, de plus, son coefficient de régression est plus élevé. L'analyse selon un modèle linéaire indique que la proportion d'OSDTM et de paraffine ont une influence significative sur la variable de réponse et que plus leur proportion est faible, moins le mélange est visqueux. L'Équation 4.1 présente l'équation de prédiction de la viscosité en fonction de ces deux facteurs. Il faut cependant bien noter que les proportions testées sont restreintes et une analyse sur un plus grand intervalle de proportions, par exemple de 0 à 20% pour la proportion d'OSTDM au lieu de 4 à 10%, pourrait donner des résultats différents. Dans de futurs travaux, il serait intéressant de trouver les proportions optimales afin de minimiser la viscosité, proportions qui pourraient se trouver à l'extérieur des intervalles testés.

$$\text{Équation 4.1} \quad \text{Viscosité (Pa.s)} = 1.917 (\% \text{OSTDM}) + 0.169 (\% \text{Paraffine})$$

Le tableau des effets, le tableau de l'analyse de la variance et l'analyse des résidus, qui prouvent la validité du modèle, se trouvent en annexe puisque le but premier n'est pas l'analyse statistique des viscosités des mélanges. Le but est simplement d'identifier le mélange le moins visqueux qui sera reproduit à plus grande échelle et d'identifier de quelle manière un changement dans ces variables influence la réponse soit la viscosité. Ainsi, dans le cadre de ce projet de maîtrise, une composition des liants de 4% d'ODTMS, 15% de cire d'abeille et 81% de paraffine sera amplement satisfaisante. La Figure 4.1 présente l'évolution de la viscosité du mélange à une

température de 75°C contenant 50% de fraction solide de poudre de MoSi_2 . Ce mélange présente donc une viscosité inférieure à 10 Pa.s à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . Il sera donc possible d'injecter des pièces à partir de ce mélange. Cette viscosité acceptable a été établie par Maetta Sciences Inc. et correspond à la viscosité maximale que peut avoir le mélange afin de pouvoir être injecté correctement pour produire des pièces complètes. De plus, il est possible de remarquer que la viscosité reste toujours inférieure à la limite maximale, peu importe le taux de cisaillement. Le fait que ce mélange présente une viscosité plus faible (7.9 Pa.s) à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} que lorsqu'il avait été fait en plus petite quantité dans le plan d'expérimentation (18.5 Pa.s) s'explique par l'utilisation de la presse pour le mélange en grande quantité. En effet, le mélangeur de la presse est plus rapide, plus puissant et mélange plus longtemps que lorsque le mélange est fait à la main ce qui aide à l'homogénéisation et la diminution de la viscosité du mélange.

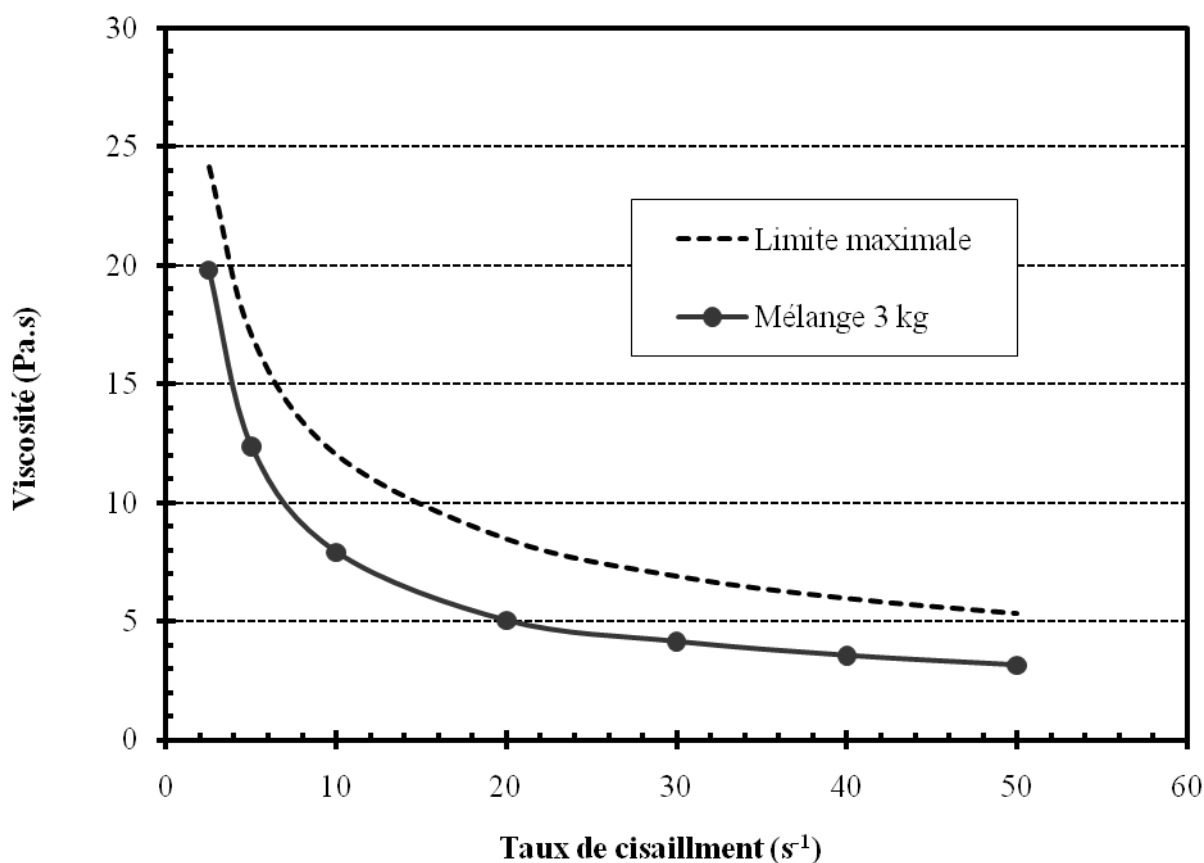


Figure 4.1 Viscosité du mélange de 3 kg en fonction du taux de cisaillement.

Il est important de mentionner que puisque le mélange possède une viscosité inférieure à la limite maximale, il aurait été possible d'augmenter la fraction solide de poudre tout en satisfaisant toujours cette condition. Le mélange a cependant été injecté tel quel puisque ce projet a pour but de vérifier la faisabilité et non d'optimiser les conditions opérationnelles. Il est donc satisfaisant et plus efficace de conserver ce mélange moins visqueux, plus facile à injecter, pour le reste des expérimentations que d'essayer d'augmenter davantage la fraction solide. Il est important de noter que si la fraction solide réussit à être augmentée lors de futures études alors les densités des pièces seront probablement plus élevées que les densités obtenues dans le cadre de ce projet. La caractérisation de la majorité des pièces issues de l'injection se trouve au Chapitre 3 et des pièces complémentaires sont caractérisées à la section 4.2.

4.2 Caractérisation complémentaire

Au total, 27 échantillons ont été caractérisés et sur ce nombre, six sont des répliques de certaines conditions de fabrication. Ces répliques servent à vérifier la fiabilité du procédé et mettent en évidence la contribution de l'erreur expérimentale (variables non contrôlées connues ou inconnues et erreur de mesure). Évidemment, toutes ces expérimentations sont faites dans le cadre d'une étude de faisabilité et plusieurs variables n'ont pas été tenues en compte dans les choix des conditions d'expérimentation. Il n'est donc pas attendu que le procédé soit optimal et que les répétitions soient très semblables entre elles. Le Tableau 4.2 présente donc le nombre d'échantillons caractérisés pour les différentes conditions d'expérimentation et les cases ombragées indiquent que ces conditions ont été étudiées dans l'article. Un trait indique qu'aucun échantillon n'a été produit. Le terme « Échec » indique que ces échantillons n'ont pas pu être frittés assez efficacement pour donner des échantillons manipulables et caractérisables.

Le haut du tableau indique le type de procédé utilisé (PS ou LPIM), la température maximale de déliantage en °C (D_{800} , D_{1000} ou D_{1100}) si applicable et le type d'alumine employée (A ou A_R). La lettre A correspond à de la poudre d'alumine pure alors que A_R correspond à de la poudre d'alumine réductrice, c'est-à-dire à laquelle 5% en poids d'une poudre fait d'un matériau

qui s'oxyde très facilement ont été ajoutés. Le but est que ce soit ce matériau ajouté qui s'oxyde préférentiellement au MoSi_2 de la pièce lors du déliantage, s'il y a lieu à avoir oxydation. Les types de frittage sont indiqués de la manière suivante : C pour frittage conventionnel, M pour frittage micro-ondes et Mt pour frittage micro-ondes avec tube de quartz. Ensuite, les conditions de frittage sont détaillées entre parenthèses après la lettre représentant le type de frittage. Juste après l'ouverture de la parenthèse, il est possible de lire la température maximale du frittage en degrés Celsius (1250°C ou 1400°C) suivie du type d'atmosphère (Ar pour argon ou H_2 pour hydrogène) et finalement le temps de frittage à la température maximale en minutes ou en heures (10m ou 1h). Par exemple, un échantillon fritté au four à micro-ondes jusqu'à une température de 1250°C maintenue pour 10 minutes sous atmosphère riche en argon est indiquée de la manière suivante : M(1250-Ar-10m).

Tableau 4.2 Nombre d'essais pour différentes conditions de fabrication.

		Procédé :	PS	LPIM					
		Déliantage :	-	D ₈₀₀		D ₁₀₀₀		D ₁₁₀₀	
		Alumine :	-	A	A _R	A	A _R	A	A _R
Type de frittage	C(1250-Ar-10m)	1	2	2	-	-	-	-	
	C(1250-Ar-1h)	1	1	1	-	-	-	-	
	C(1400-Ar-1h)	2	1	1	2	2	1	1	
	C(1400-H ₂ -1h)	2	1	1	-	-	-	-	
	M(1250-Ar-10m)	1	Échec	Échec	1	1	-	-	
	Mt(1250-Ar-10m)	-	-	-	1	1	-	-	

Les sections 4.2.1 à 4.2.3 qui suivent présentent la caractérisation qui a été faite pour approfondir davantage les discussions des résultats de caractérisation des échantillons de l'article présenté au Chapitre 3. Ainsi, en plus des 10 échantillons utilisés dans l'article, d'autres

conditions expérimentales ont été testées afin de répondre à certains questionnements. Tous les échantillons LPIM de l'article (voir les cases ombragées) ont été déliantés dans de l'alumine pure (A). Puis, tous ces échantillons ont été refaits, mais avec un déliantage dans de l'alumine réductrice (A_R), pour voir l'effet qu'un changement d'alumine aurait sur les caractéristiques des pièces. De plus, des déliantages dans une alumine pure et dans une alumine réductrice ont été faits pour chaque échantillon produit dans ce projet afin de mieux conclure sur le sujet. L'influence du type d'alumine sur les caractéristiques des échantillons (phases présentes, densité, %SiO₂, taille de grains) est donc étudiée à la section 4.2.1. Ensuite, afin de vérifier l'effet de la température de déliantage, des échantillons LPIM ayant subi un déliantage à 800°C et un frittage de type C(1400-Ar-1h) ont été refaits en augmentant la température de déliantage à 1000°C et 1100°C. Le frittage de type C(1400-Ar-1h) a été choisi car les échantillons qui ont subi ce frittage dans le cadre de l'article donnaient de bons résultats. L'argon est moins dispendieux que l'hydrogène et c'est pourquoi ce frittage a été préféré à celui sous hydrogène. La section 4.2.1 présentera donc aussi l'influence de la température de déliantage sur les caractéristiques des échantillons. Les échantillons LPIM frittés au four micro-ondes présentaient beaucoup d'oxydation, c'est-à-dire une grande proportion de phase SiO₂, et c'est pourquoi ils ont été refaits, mais en utilisant un tube de quartz pour contenir les échantillons. La pièce est alors insérée dans le tube et l'argon est amené directement dans ce dernier. Il pourra alors être vérifié si cette technique permet de réduire l'oxydation des pièces à la section 4.2.2. Puis la dernière section, 4.2.3, présente une comparaison entre certaines conditions expérimentales et leur répétition.

4.2.1 Influence du déliantage

Afin de pouvoir mettre en évidence l'influence du type d'alumine, deux types de déliantage ont été effectués pour certaines conditions expérimentales du procédé LPIM : un déliantage dans l'alumine pure (A) et un déliantage dans une alumine réductrice (A_R), c'est-à-dire qui contient 5% poids d'une poudre faite d'un matériau qui s'oxyde très facilement. Ce dernier devrait donc s'oxyder préférentiellement au MoSi₂. De plus, il sera possible de comparer ces

résultats avec ceux des échantillons PS qui n'ont pas subi de déliantage. Finalement, trois températures de déliantage ont été testées : 800, 1000 et 1100°C.

D'abord, la quantité de SiO_2 présent dans la microstructure, quantité qui augmente avec l'oxydation, a été mesurée par analyse d'images. Cependant, les pièces issues des frittages conventionnels faits à 1250°C n'ont pas été complètement frittées puisqu'elles présentent une grande quantité de petites porosités comme il a été mentionné à la section 3.4.2. Ainsi, les quantités de SiO_2 de ces pièces n'ont pas pu être estimées dues à la présence encombrante de la porosité dans la microstructure et ne sont donc pas présentées. En effet, sur les images du MEB, les pores paraissent de la même teinte de gris que la phase SiO_2 , c'est-à-dire gris-noir. Il n'est donc pas possible d'évaluer la contribution de la porosité dans l'évaluation du pourcentage de SiO_2 qui s'en trouve alors biaisé. Il en est de même pour les échantillons frittés au four micro-ondes à l'aide d'un tube de quartz qui présentent aussi trop de porosités ce qui empêche l'évaluation de la quantité de SiO_2 . Toutes les autres pièces présentent une quantité négligeable de porosités devant la quantité de SiO_2 et cette meilleure élimination de la porosité des pièces indique qu'elles ont subi de meilleures conditions de frittage. Les analyses des images du MEB permettent donc une estimation valable de la quantité de SiO_2 .

Le Tableau 4.3 présente le pourcentage volumique de la phase SiO_2 dans les échantillons frittés, évalué par le pourcentage surfacique en analyse d'images semi-automatique et l'erreur pour chaque mesure est aussi indiquée. Cette erreur est l'écart type de la quantité de SiO_2 (%) évaluée sur trois images en contraste chimique au MEB de l'échantillon en question. En considérant l'erreur sur la mesure, il n'est pas possible de mettre en évidence des différences significatives entre les divers types de déliantage. Il est cependant possible de faire ressortir des tendances potentielles qu'il faudrait confirmer dans de futurs travaux. Pour les déliantages à 1000°C et 1100°C, les pièces déliantées dans une alumine A_R semblent moins oxydées que celles déliantées dans une alumine A. De plus, une augmentation de la température de déliantage semble augmenter l'oxydation des pièces.

Si l'ensemble de l'étape du déliantage dans le procédé LPIM est considérée et comparée au procédé PS qui ne comporte pas cette étape, il est possible de remarquer que pour un même type de frittage, les pièces qui n'ont pas subi de déliantage, soient celles fabriquées par le procédé PS, sont généralement moins oxydées que les pièces fabriquées par LPIM. Deux comparaisons sur trois appuient de manière significative cette remarque, soient les comparaisons entre les %SiO₂ des pièces PS et LPIM ayant subies les frittages C(1400-H₂-1h) et M(1250-Ar-10m). Ceci peut être mis en évidence en comparant les %SiO₂ des pièces issues du frittage au four micro-ondes : les pièces LPIM présentent environ deux fois plus de SiO₂ (%) que les pièces PS. Le déliantage entraîne donc une augmentation de l'oxydation de la pièce, particulièrement lors des déliantages à 1000 et 1100°. Il est important de mentionner que l'oxydation se produit de la même manière que lors des frittages. En effet, l'Équation 3.1 présentée au Chapitre 3 décrit la réaction du MoSi₂ avec l'oxygène présent dans l'atmosphère de déliantage ou de frittage afin de former du SiO₂ et du Mo₅Si₃. Ce dernier est produit puisque la formation du SiO₂ entraîne un appauvrissement en Si à l'interface MoSi₂-SiO₂ et ainsi le Mo s'allie avec le Si afin de former un composé moins riche en Si, le Mo₅Si₃. La réaction se produit de gauche à droite, c'est-à-dire que la formation de SiO₂ et Mo₅Si₃ est favorisée, aux températures de déliantage et de frittage (entre 800°C et 1400 °C) selon le logiciel de calcul thermodynamique FactSage.

Tableau 4.3 Quantité de SiO₂ (%) dans les pièces frittées.

		Procédé :	PS	LPIM					
		Déliantage :	-	D ₈₀₀		D ₁₀₀₀		D ₁₁₀₀	
		Alumine :	-	A	A _R	A	A _R	A	A _R
Frittage	C(1400-Ar-1h)	3.8 ± 1.0	3.9 ± 0.6	4.7 ± 0.5	6.0 ± 0.9	5.3 ± 0.4	5.9 ± 0.3	5.5 ± 0.6	
	C(1400-H ₂ -1h)	1.6 ± 0.4	5.4 ± 0.8	6.3 ± 0.7	-	-	-	-	
	M(1250-Ar-10m)	18.6 ± 0.3	Échec	Échec	37.9 ± 0.6	34.9 ± 0.8	-	-	

Les images prises au MEB de la Figure 4.2 permettent de confirmer qu'il n'y a pas de différence significative de microstructure, et donc d'oxydation, entre les pièces déliantées dans

une alumine A ou A_R . Seulement trois types de pièces sont montrées soient $D_{800} + C(1400\text{-Ar-1h})$ pour les images du haut, $D_{1000} + C(1400\text{-Ar-1h})$ pour les images du milieu et $D_{1000} + M(1250\text{-Ar-10m})$ pour les images du bas. Cependant, toutes les pièces du Tableau 4.3 présentent des microstructures aussi semblables entre les pièces déliantées dans une alumine A et A_R . Les images de gauche présentent les microstructures des pièces déliantées dans de l'alumine A et les images de droite celles de l'alumine A_R . Il est possible de remarquer que les microstructures de gauche sont très semblables à celles de droite. Il n'y a pas non plus de différence majeure entre les pièces déliantées à 800°C et celles déliantées à 1000°C. Les microstructures des pièces fabriquées par le procédé PS ne sont pas présentées, car il avait déjà été conclu dans l'article du Chapitre 3 qu'il n'y avait pas de différences significatives visibles à l'œil nu entre les microstructures des pièces PS et LPIM ayant subi les mêmes conditions de frittage. L'évaluation de la quantité de SiO_2 par analyse d'images semi-automatique, méthode plus précise que la comparaison qualitative à l'œil nu, a cependant permis de conclure que l'étape du déliantage dans le procédé LPIM entraîne une certaine oxydation des pièces.

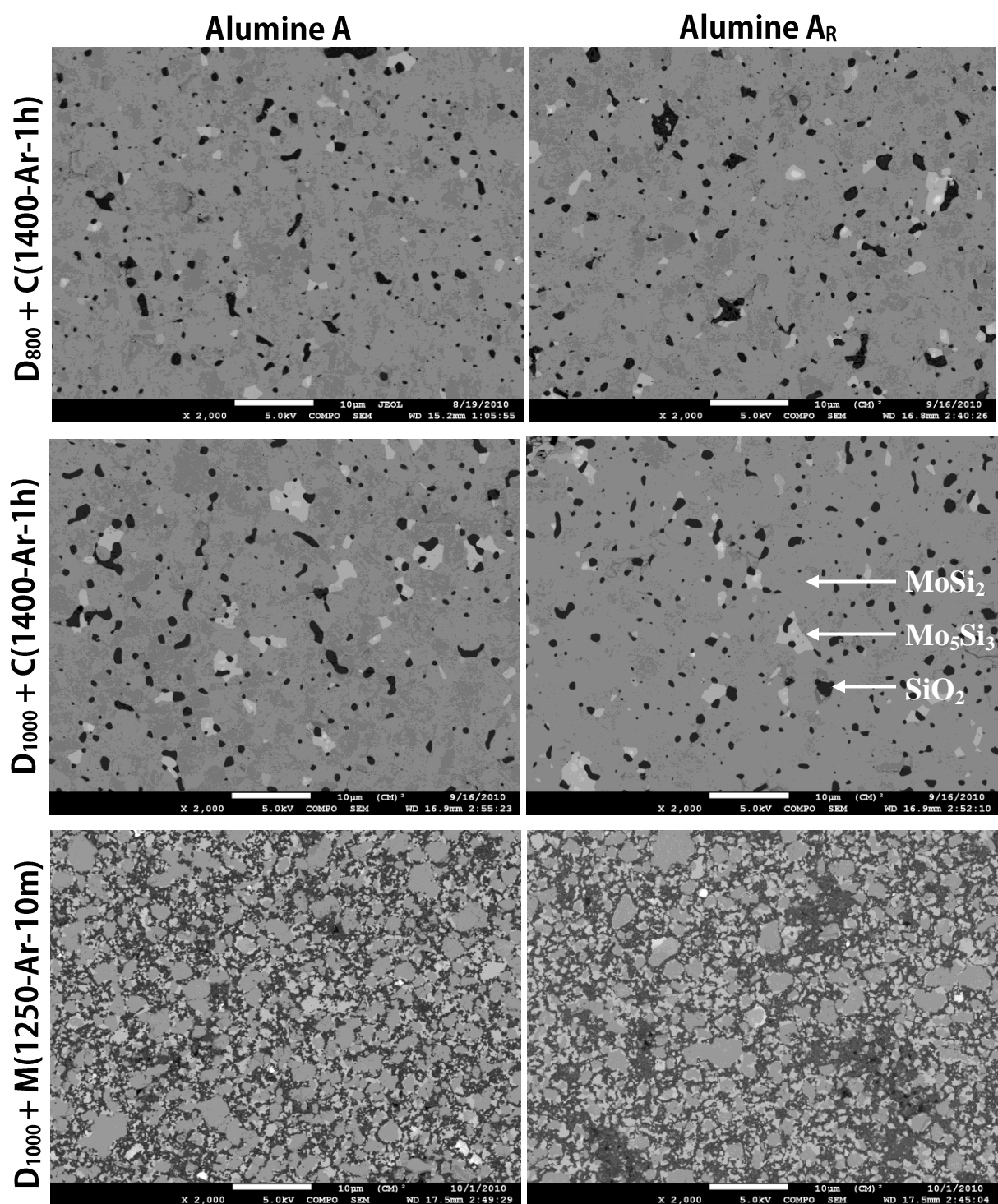


Figure 4.2 Images des microstructures en contraste chimique au MEB: pièces déliantées dans l'alumine A (gauche) et A_R (droite).

Sur les images en contraste chimique au MEB de la Figure 4.2, la teinte de gris du Mo_5Si_3 est plus proche de celle du MoSi_2 que de celle du SiO_2 puisque leur coefficient de rétrodiffusion, η , est plus près l'un de l'autre : 0.27 pour le MoSi_2 et 0.33 pour le Mo_5Si_3 ce qui fait un écart de 0.05. Le SiO_2 se démarque ainsi des deux autres phases en étant beaucoup plus foncé avec un coefficient de rétrodiffusion de 0.14 ce qui donne des écarts de 0.13 avec le MoSi_2 et 0.19 avec le Mo_5Si_3 . Ces coefficients de rétrodiffusion se calculent à l'aide de l'Équation 4.2 où α est l'angle d'incidence des électrons primaires sur la surface du l'échantillon (0° dans le cas présent où l'échantillon est poli) et Z est le numéro atomique (Baïlon, 2007).

$$\text{Équation 4.2 :} \quad \eta = \frac{1}{(1 + \cos \alpha^{\frac{1}{\sqrt{Z}}})}$$

Le Tableau 4.44 présente les densités relatives du MoSi_2 par rapport à la densité théorique du MoSi_2 qui vaut 6.31 g/cm^3 . Dans une case, la valeur de la densité relative avant la considération de la présence de la phase plus légère SiO_2 est indiquée et, s'il la quantité de SiO_2 avait pu être évaluée dans le Tableau 4.3, la valeur du bas entre parenthèses est la densité recalculée en tenant compte de la quantité de SiO_2 présent et de la densité de cette phase. L'erreur sur la densité recalculée est aussi indiquée. L'erreur sur la mesure de la densité avant considération du % SiO_2 est de 0.3% pour tous les échantillons. La densité du SiO_2 sous forme amorphe est de 2.20 g/cm^3 alors que celle du Mo_5Si_3 est de 8.19 g/cm^3 (Chu, Thoma, McClellan, Peralta, & He, 1999; Lide & Weast, 2011b).

Ainsi, en considérant les erreurs sur les mesures de tous les échantillons, il n'est pas possible de mettre en évidence une différence significative entre les densités des divers types de déliantage, que ce soit avec ou sans la considération du % SiO_2 . Les densités de départ se situent toutes entre 92.6 et 95.9%. De plus, les densités recalculées à partir du % SiO_2 varient entre 96.9 et 99.7%. La seule différence significative qu'il est possible de mettre en évidence est que les pièces frittées à 1250°C sont légèrement moins denses si toutes les densités avant considération du % SiO_2 sont comparées. Ce résultat était attendu puisque les échantillons frittés à 1250°C

présentent des microstructures ayant beaucoup de petites porosités dû à un frittage incomplet. Il est important de rappeler que les porosités étant de la même teinte de gris que la phase SiO_2 , il était impossible de les différencier et donc, d'évaluer la quantité de SiO_2 dans les pièces présentant trop de porosités. Bref, il n'est pas possible de mettre en évidence des différences significatives entre les deux types d'alumine ou les trois températures de déliantage.

Tableau 4.4 Densités relatives à la densité théorique (%): densité brute (haut) et densité considérant le % de SiO_2 (bas).

		Procédé :	LPIM					
		Déliantage:	D_{800}		D_{1000}		D_{1100}	
		Alumine :	A	A_R	A	A_R	A	A_R
Type de frittage	C(1250-Ar-10m)	92.6	93.8	93.7	-	-	-	-
	C(1250-Ar-1h)	94.6	94.0	93.0	-	-	-	-
	C(1400-Ar-1h)	95.4 (97.8 ± 1.7)	95.7 (98.2 ± 1.2)	95.2 (98.2 ± 1.1)	94.6 (98.4 ± 1.6)	94.5 (97.9 ± 0.9)	95.9 (99.7 ± 0.9)	95.1 (98.7 ± 1.2)
	C(1400-H ₂ -1h)	95.9 (96.9 ± 0.8)	94.1 (97.6 ± 1.5)	94.9 (98.9 ± 1.3)	-	-	-	-
	M(1250-Ar-10m)	87.2 (99.2 ± 1.0)	Échec	Échec	78.1 (103.6 ± 2.3)	79.9 (103.4 ± 2.6)	-	-
	Mt(1250-Ar-10m)	-	-	-	70.8	69.1	-	-

Il est important de noter que la quantité de Mo_5Si_3 n'a pas été évaluée et que sa densité est supérieure à celle du MoSi_2 . Ainsi, la densité finale après considération du % SiO_2 surévalue la densité réelle. La densité surévaluée résultante n'est cependant pas très loin de la densité réelle puisque la phase Mo_5Si_3 est généralement présente en faible quantité, négligeable par rapport au MoSi_2 et SiO_2 . Ainsi, les valeurs de la densité recalculée en considérant seulement les quantités de SiO_2 sont assez proches de la réalité. Cependant, deux échantillons présentent une plus grande

quantité de Mo_5Si_3 ce qui permet d'évaluer celle-ci, soient les échantillons LPIM ayant subi le frittage M(1250-Ar-10m). Cette quantité de Mo_5Si_3 a été estimée par analyse d'images afin de calculer à nouveau la densité. Le Tableau 4.5 présente les proportions des trois phases (MoSi_2 , Mo_5Si_3 et SiO_2), les densités brutes, les densités avec considération de la phase SiO_2 et les densités avec considération des phases SiO_2 et Mo_5Si_3 . Si l'erreur sur ces dernières densités n'était pas aussi élevée, il serait possible d'affirmer que les densités obtenues ne se démarquent pas des densités des autres échantillons du Tableau 4.4 et les conclusions qui en ont été tirées s'appliqueraient aussi aux pièces frittées au four à micro-ondes. Ceci met donc en évidence qu'il est important de considérer toutes les phases présentes en quantité non négligeable dans l'évaluation de la densité si ces phases ont des densités nettement différentes. Cependant, l'erreur sur ces densités est élevée dans le présent cas ce qui empêche toute conclusion d'être posée avec certitude.

Tableau 4.5 Densités recalculées selon les phases présentes, pièces LPIM + M(1250-Ar-10m).

Indentification de la pièce	%SiO_2	%Mo_5Si_3	Densité brute (%)	Densité (%): avec %SiO_2	Densité (%): avec %SiO_2 + %Mo_5Si_3
LIPM, $D_{1000}(\text{A})$	37.9 ± 0.6	13.2 ± 0.71	78.1 ± 0.3	103.6 ± 2.3	98.5 ± 4.1
LIPM, $D_{1000}(\text{A}_R)$	34.9 ± 0.8	16.9 ± 1.45	79.9 ± 0.3	103.4 ± 2.6	97.1 ± 6.2

Les résultats des analyses chimiques du pourcentage d'oxygène en poids dans la poudre de MoSi_2 et dans certaines pièces sont présentés au Tableau 4.6. Si les %O sont comparés pour la pièce déliantée dans une alumine sans agent réducteur, $D_{900}(\text{A}) + \text{C}(1400\text{-Ar-1h})$, et pour la pièce déliantée dans une alumine réductrice, $D_{900}(\text{A}_R) + \text{C}(1400\text{-Ar-1h})$, il est possible de remarquer que le déliantage dans une alumine dite réductrice aide à limiter l'oxydation de la pièce. Cependant, une seule comparaison ne permet pas de conclure de manière générale sur le sujet.

Tableau 4.6 Analyses chimiques du %O en poids de différentes pièces.

Description de l'échantillon	Teneur en O (%)
D ₉₀₀ (A) + C(1400-Ar-1h)	1.23 ± 0.10
D ₉₀₀ (A _R) + C(1400-Ar-1h)	1.03 ± 0.07
Pressé + C(1400-Ar-1h)	0.94 ± 0.06

Afin de répondre à l'objectif principal de ce projet de maîtrise, les tailles des grains des pièces ont été analysées à partir du Tableau 4.7. Il est important de s'attarder sur cette caractéristique des pièces puisqu'une minimisation du grossissement des grains initialement nanométriques résulte en de bonnes propriétés mécaniques nécessaires pour les applications potentielles du MoSi₂ à haute température. Dans l'article du Chapitre 3, il a été démontré qu'il n'y avait pas de différence majeure entre la taille moyenne des grains des pièces issues du procédé PS et celle des pièces issues du procédé LPIM qui subissent les mêmes conditions de frittage. Ainsi, pour alléger la présentation des résultats, les échantillons issus du procédé PS ont été retirés du tableau. Il avait aussi été conclu, dans l'article au Chapitre 3, que le frittage au four micro-ondes permet de mieux conserver la taille initiale des grains qui est de 42 nm.

Tableau 4.7 Tailles des grains (nm) des échantillons issus du procédé LPIM.

		Procédé :	PS	LPIM					
		Déliantage :	-	D ₈₀₀		D ₁₀₀₀		D ₁₁₀₀	
		Alumine :	-	A	A _R	A	A _R	A	A _R
Type de frittage	C(1250-Ar-10m)	174 ± 25	239 ± 11	231 ± 19	-	-	-	-	
	C(1250-Ar-1h)	614 ± 23	239 ± 56	230 ± 47	-	-	-	-	
	C(1400-Ar-1h)	111 ± 12	127 ± 13	109 ± 11	129 ± 6	153 ± 4	132 ± 8	131 ± 2	
	C(1400-H ₂ -1h)	69 ± 5	124 ± 8	154 ± 8	-	-	-	-	
	M(1250-Ar-10m)	83 ± 6	Échec	Échec	74 ± 34	69 ± 45	-	-	
	Mt(1250-Ar-10m)	-	-	-	60 ± 17	98 ± 13	-	-	

Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de différence significative dans la taille des grains entre les échantillons déliantés dans l'alumine A ou A_R. Il n'y a pas non plus de différence significative lorsque la température de déliantage est modifiée. Une tendance potentielle à un grossissement des grains avec une augmentation de la température aurait été attendue, mais davantage d'essais devront être effectués dans de futurs travaux puisque les expérimentations effectuées dans le cadre de ce projet ne permettent pas de mettre en évidence une certaine tendance. Ainsi, le type de déliantage n'a pas d'influence majeure sur la taille des grains.

Les caractérisations qui ont été faites dans le but de vérifier si le type d'alumine et la température de déliantage ont une influence sur les pièces finales n'ont pas pu montrer qu'il y avait des différences significatives entre les différents déliantages effectués. Ces caractérisations sont l'évaluation de la quantité de SiO₂ dans les pièces, la densité relative, la densité relative en considérant la quantité de SiO₂, l'observation des microstructures et la taille de grains. Cependant, la quantité d'oxygène est plus élevée dans les pièces déliantées dans une alumine A que dans l'alumine réductrice A_R. Afin de conclure sur l'influence du type d'alumine sur

l'oxydation des pièces, que ce soit par l'évaluation du %O ou %SiO₂, il faudrait vérifier cette influence en s'appuyant sur plus d'une seule comparaison entre le %O de deux échantillons.

4.2.2 Influence de l'utilisation d'un tube de quartz dans le four micro-ondes

Afin de vérifier si l'utilisation d'un tube de quartz lors du frittage permettrait de plonger la pièce dans une atmosphère plus riche en argon et donc moins riche en oxygène, les deux frittages micro-ondes qui ont été étudiés à la section précédente ont été refaits en insérant la pièce déliantée dans un tube de quartz. Le Tableau 4.8 présente certaines caractéristiques des pièces finales issues de ces frittages, c'est-à-dire la quantité de SiO₂ en pourcentage déterminée par analyse d'images, la densité en pourcentage de la densité théorique du MoSi₂ dont l'erreur sur la mesure est de $\pm 0.3\%$ et, entre parenthèses, cette densité corrigée considérant la présence des phases SiO₂ et Mo₅Si₃. Le but principal de ce projet de maîtrise est de vérifier s'il est possible de conserver la nature nanométrique des grains de la poudre de MoSi₂ une fois qu'elle a subi les différentes étapes du procédé de fabrication de pièces volumiques. Le Tableau 4.8 présente donc aussi les tailles moyennes de grains déterminées par la méthode de la largeur à mi-hauteur à partir des spectres DRX et l'erreur sur la mesure y est indiquée.

Il est possible de mettre en évidence que la densité des échantillons frittés dans un tube de quartz, sans considération des autres phases présentes, est plus faible et ceci est dû à l'augmentation de la quantité de SiO₂ et/ou de porosités. Les conditions expérimentales des frittages dans un tube de quartz ne sont donc pas adéquates. De plus, la taille moyenne des grains peut sembler plus élevée pour les pièces frittées sans tube de quartz, mais en considérant l'erreur sur la mesure, il n'est pas possible de démontrer une différence significative entre les diverses tailles de grains.

Tableau 4.8 Caractéristiques des échantillons frittés au four à micro-ondes.

	Alumine					
	A			A _R		
	%SiO ₂	% densité (corrigée)	d (nm)	%SiO ₂	% densité (corrigée)	d (nm)
M(1250-Ar-10m)	37.9 ± 0.6	78.1 (98.5 ± 4.1)	74 ± 34	34.9 ± 0.8	79.9 (97.1 ± 6.2)	69 ± 45
Mt(1250-Ar-10m)	n/a	70.8 (n/a)	130 ± 17	n/a	69.1 (n/a)	98 ± 13

Sur les images du MEB présentées à la Figure 4.3, il est possible de remarquer que les échantillons frittés dans un tube de quartz possèdent une moins grande quantité de la phase SiO₂ (phase la plus foncée) que ceux frittés sans le tube. Cependant, comme il avait été mentionné, ces échantillons n'ont pas été complètement frittés et donc, il y a présence d'une grande quantité de petites porosités résiduelles. Cette porosité étant de la même teinte de gris que la phase SiO₂, il n'est pas possible de les différencier et l'évaluation de la quantité de SiO₂ s'en trouve biaisée. Par contre, il est possible de se rendre compte visuellement que la quantité de phase ayant la teinte de gris la plus foncée sur les microstructures des pièces frittées dans un tube de quartz semble être moins élevée que dans les microstructures de pièces frittées sans tube de quartz, peu importe qu'il s'agisse de la phase SiO₂ ou de porosités. Prenant cette hypothèse comme vraie et sachant qu'il y a présence d'une grande quantité de petites porosités lorsqu'il y a utilisation d'un tube de quartz, cela confirme qu'il y a une plus grande quantité de phase SiO₂ dans les pièces frittées sans tube de quartz que dans celles frittées avec un tube de quartz. Il y a donc un potentiel de diminution de l'oxydation par l'introduction de la pièce dans un tube de quartz, mais davantage d'essais devraient être conduits et les conditions expérimentales devraient être optimisées.

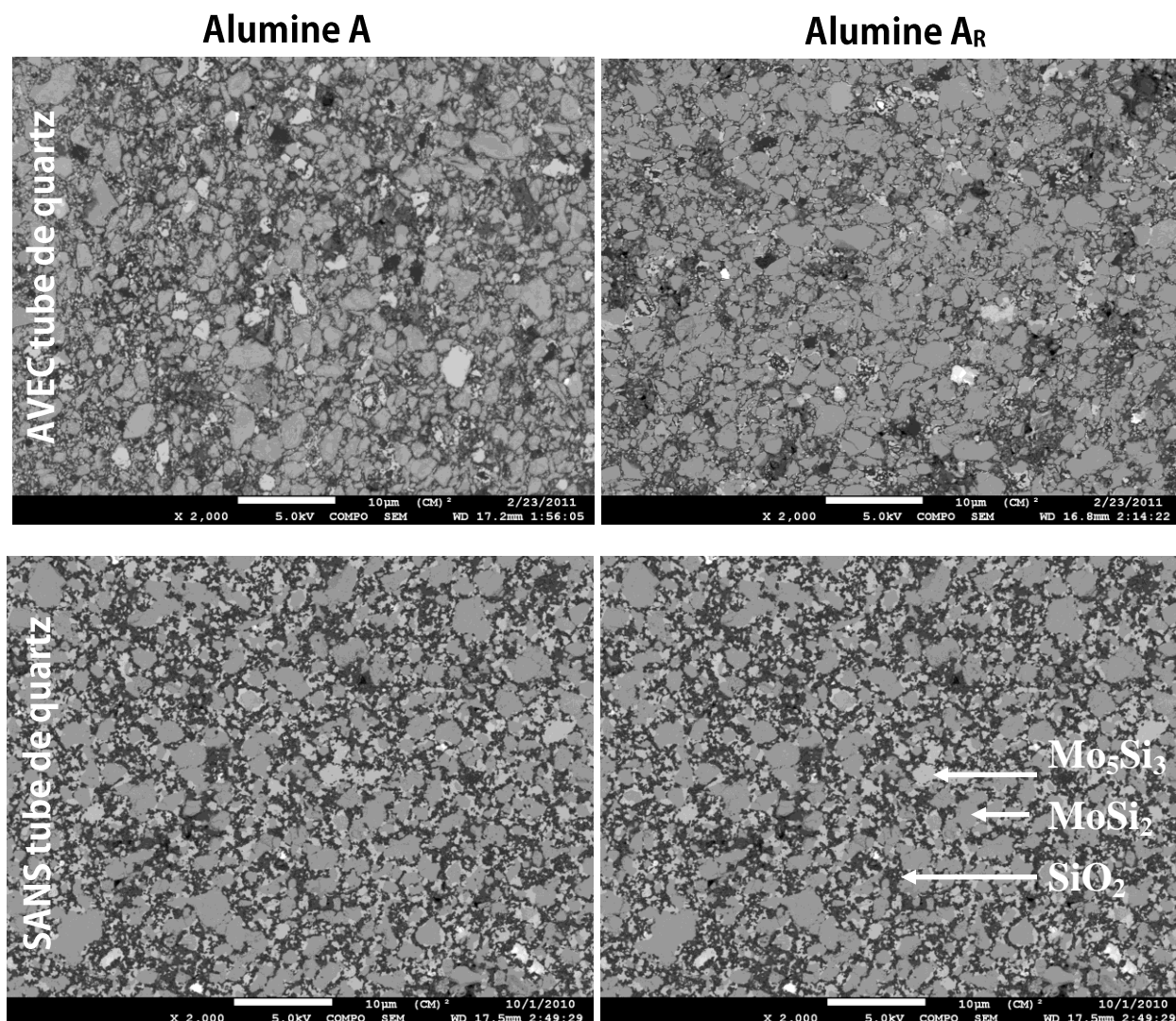


Figure 4.3 Images du MEB des échantillons frittés au four micro-ondes : avec tube de quartz (haut) et sans tube de quartz (bas).

Le Tableau 4.9 permet de plus de reconfirmer que le frittage au four micro-ondes sans tube de quartz, D₉₀₀(A) + M(1250-Ar-10m), augmente l'oxydation du MoSi₂ par rapport au frittage conventionnel, que les pièces aient été déliantées dans une alumine réductrice ou non. En effet, sa teneur en oxygène est définitivement plus élevée que celles des autres échantillons. Cette conclusion quant à l'oxydation plus élevée lors des frittages au four micro-ondes avait été déterminée dans le cadre de l'article, mais les teneurs en oxygène n'y avaient pas été présentées.

Tableau 4.9 Analyses chimiques du %O en poids de la poudre et de différentes pièces.

Description de l'échantillon	Teneur en O (%)
D ₉₀₀ (A) + C (1400-Ar-1h)	1.23 ± 0.10
D ₉₀₀ (A _R) + C (1400-Ar-1h)	1.03 ± 0.07
Pressé + C (1400-Ar-1h)	0.94 ± 0.06
D ₉₀₀ (A) + M (1250-Ar-10m)	1.81 ± 0.07

4.2.3 Répétitions des conditions expérimentales

Six différentes conditions expérimentales ont été reproduites une deuxième fois afin de vérifier la fiabilité du procédé. Afin de compléter cette analyse de fiabilité, il est nécessaire d'effectuer dans des travaux futurs des répétitions de pièces ayant subi un frittage au four micro-ondes. Le Tableau 4.10 présente les caractéristiques des six conditions expérimentales de certaines pièces ayant été frittées conventionnellement et de leur répétition. Afin de pouvoir comparer les pièces initiales avec leur répétition, il fut nécessaire de choisir des caractéristiques quantifiables et c'est pourquoi le Tableau 4.10 présente les densités (sans considération des autres phases) et les tailles de grains. Les densités présentent une erreur sur la mesure de $\pm 0.3\%$. La dernière colonne a été remplie en observant, côte-à-côte, les microstructures des échantillons initiaux et celles des répétitions afin de voir si la forme, taille, distribution et proportion des phases sont semblables. Certaines microstructures seront présentées plus loin dans cette section afin d'appuyer ces résultats.

Tableau 4.10 Densité relative (%) et taille moyenne des grains (nm) de pièces et leur répétition.

Conditions expérimentales	Densité (%)		Taille moyenne des grains (nm)		Micro-structures semblables?
	Initial	Répétition	Initial	Répétition	
PS, C(1400-Ar-1h)	95.4	94.5	111 ± 12	867 ± 123	OUI
PS, C(1400-H ₂ -1h)	95.9	96.1	69 ± 5	70 ± 10	OUI
LPIM, D ₈₀₀ (A) + C(1250-Ar-10m)	93.8	91.9	239 ± 110	209 ± 22	OUI
LPIM, D ₈₀₀ (A _R) + C(1250-Ar-10m)	93.7	92.7	231 ± 19	216 ± 11	OUI
LPIM, D ₁₀₀₀ (A) + C(1400-Ar-1h)	94.6	94.6	129 ± 6	142 ± 10	OUI
LPIM, D ₁₀₀₀ (A _R) + C(1400-Ar-1h)	94.5	93.1	153 ± 4	132 ± 9	OUI

Les résultats de caractérisation du Tableau 4.10 montrent qu'en tenant compte de la précision, les résultats d'une pièce originale et de sa répétition sont semblables. Une seule donnée ne concorde pas avec cette conclusion et il s'agit de la taille de grains du premier échantillon du Tableau 4.10 soit PS, C(1400-Ar-1h) dont les valeurs ont été mises en gras. La répétition de la pièce présente une taille de grains largement supérieure à la pièce initiale. Ces deux données ont donc été écartées et ne sont pas considérées puisque toutes les autres données concordent avec le fait que le procédé est relativement fiable et donc, ces données sont aberrantes. Il serait donc nécessaire de recommencer l'expérience pour cette condition expérimentale. Ainsi, 17 comparaisons sur 18 permettent d'affirmer que le procédé est relativement stable, que les conditions d'expérimentations sont reproductibles dans une certaine mesure et donc, que les résultats présentés et analysés dans ce projet de maîtrise sont valables dans le cadre d'une étude de faisabilité. Si le but de ce mémoire était d'optimiser le procédé, il aurait alors fallu analyser ces données beaucoup plus en profondeur et certainement effectuer d'autres expériences en faisant varier davantage les conditions expérimentales.

Les microstructures des pièces initiales ont été comparées avec leur répétition et comme il est indiqué dans le Tableau 4.10, toutes les pièces originales présentent des microstructures très

semblables à leur répétition. Afin de soutenir cette conclusion, trois des six conditions expérimentales ont été choisies, les trois autres conditions expérimentales étant semblables à une variable près à une des trois conditions présentées. Les images des microstructures de ces échantillons et de leur répétition se trouvent à la Figure 4.4.

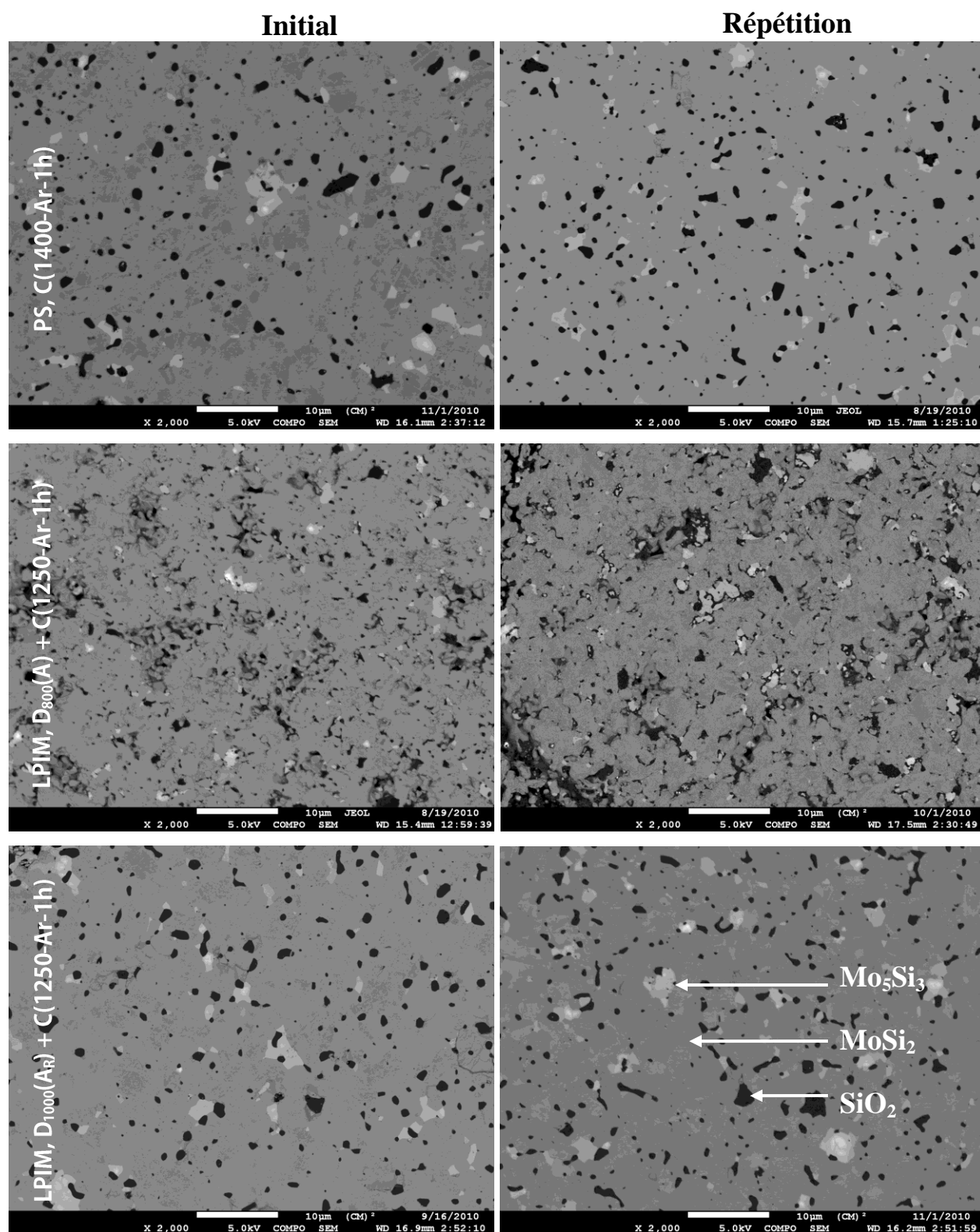


Figure 4.4 Images du MEB des microstructures de certaines pièces originales et leur répétition.

4.3 Sphéroïdisation de la poudre

Dès le début des expériences préliminaires sur les mélanges, il a été mis en évidence qu'il est difficile d'augmenter la fraction solide de poudre à plus de 50% en volume. Une possibilité pour augmenter cette fraction solide est d'optimiser les quantités d'ODTMS, de cire d'abeille et de paraffine dans le mélange ou bien de trouver d'autres polymères qui permettraient de diminuer la viscosité des mélanges. Ces expérimentations peuvent certainement être faites dans des travaux futurs. Une méthode originale de palier cette difficulté qui a été envisagée dans le cadre de ce projet de maîtrise consiste à sphéroïdiser la poudre. En effet, des particules de poudre irrégulières engendrent des mélanges plus visqueux que des particules de poudre sphériques. La sphéroïdisation de la poudre de MoSi_2 a été faite chez Tekna Systèmes Plasma Inc. par leur personnel expérimenté.

Une poudre plus grossière de MoSi_2 a dû être trouvée puisque la poudre fournie par AEE, pour laquelle $d_{10} = 0.7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 1.7 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 4.5 \mu\text{m}$, s'avérait trop fine pour être introduite dans le procédé de sphéroïdisation. La poudre utilisée est une poudre de grade A fournie par H.C. Starch. La distribution de taille des particules en volume a été évaluée et donne les résultats suivants : $d_{10} = 2.3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 6.7 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 12.0 \mu\text{m}$ pour la poudre initiale, c'est-à-dire avant sphéroïdisation, et $d_{10} = 4.9 \mu\text{m}$, $d_{50} = 102.2 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 498.3 \mu\text{m}$ pour la poudre sphéroïdisée. Les densités apparentes de la poudre initiale et de la poudre sphéroïdisée sont respectivement de 1.42 g/cm^3 et 2.73 g/cm^3 . De plus, les densités tassées de la poudre initiale et de la poudre sphéroïdisée sont respectivement de 2.63 g/cm^3 et 3.85 g/cm^3 .

La Figure 4.5 présente les distributions de taille en volume des particules pour les deux poudres : avant et après sphéroïdisation. La courbe « cumulatif » indique le pourcentage total de particules (en volume) qui sont plus petites que la taille indiquée sur l'abscisse. Il est donc possible d'observer que la sphéroïdisation a pour effet non seulement de sphéroïdiser, mais aussi d'accroître la taille des particules.

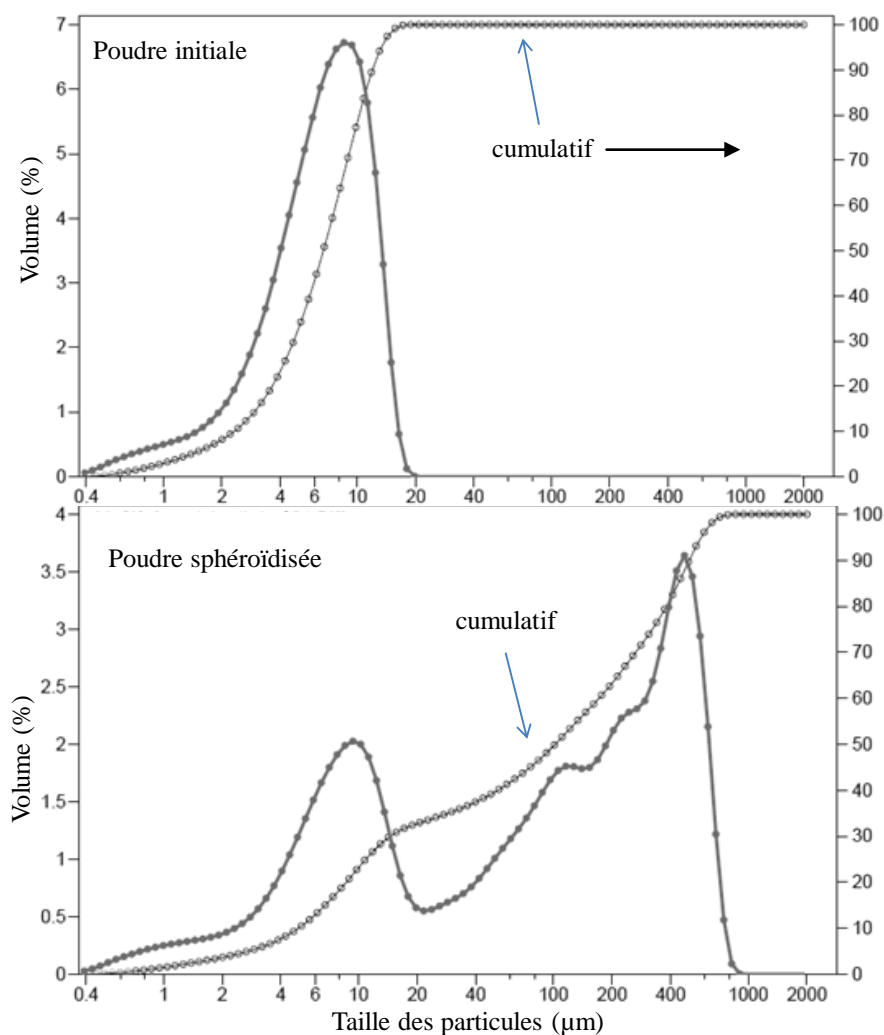


Figure 4.5 Distribution de taille des particules avant (haut) et après (bas) la sphéroïdisation. L'échelle verticale de droite représente le % cumulatif.

La Figure 4.7 présente deux images du MEB de cette poudre qui permet de remarquer qu'initialement, elle est de forme irrégulière, comme la poudre utilisée pour les expérimentations antérieures et qu'après la sphéroïdisation, une petite quantité de particules de poudres ont été sphéroïdisées alors que plusieurs autres restent de forme irrégulière. Le procédé n'est donc pas optimal et ne permet pas d'obtenir une poudre de MoSi_2 entièrement sphéroïdisée.

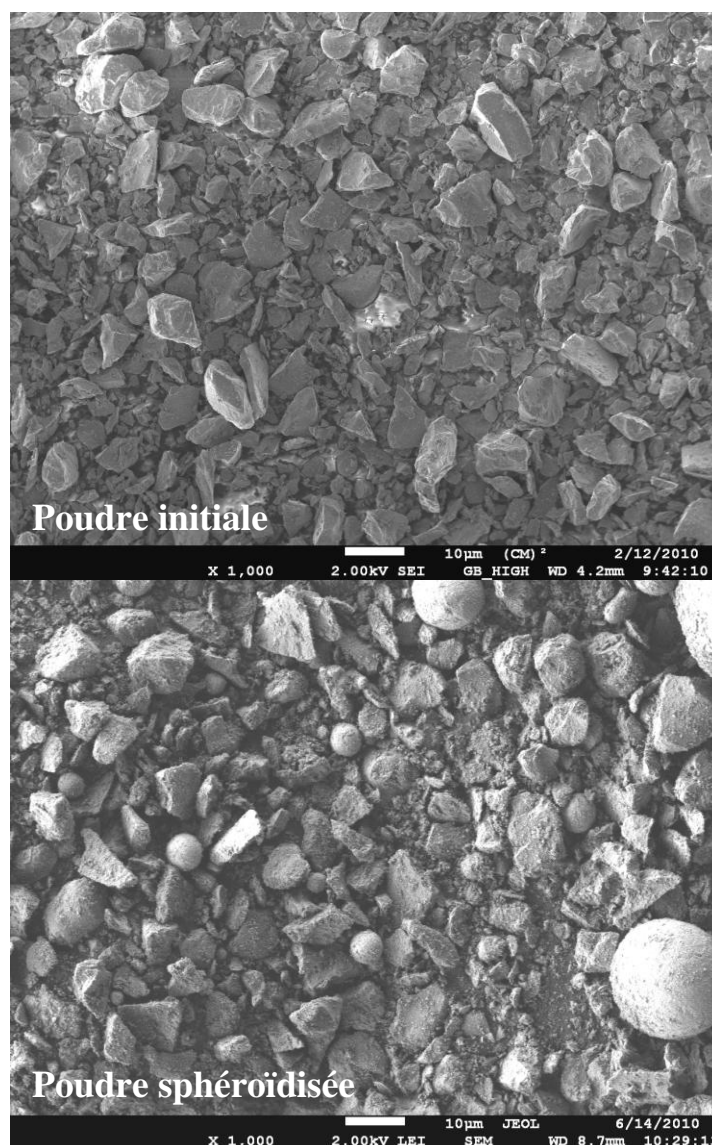


Figure 4.6 Image au MEB de la poudre de MoSi_2 initiale (haut) et sphéroïdisée (bas).

Les spectres de DRX de la poudre initiale et de la poudre sphéroïdisée ainsi que les spectres typiques du MoSi_2 et Mo_5Si_3 issus de la base de données sont présentés à la Figure 4.7 où 2θ varie entre 20° et 110° . Les résultats indiquent que la poudre initiale est en grande majorité du MoSi_2 alors que les pics les plus importants des phases MoSi_2 et Mo_5Si_3 sont présents dans la poudre sphéroïdisée où MoSi_2 est la phase majoritaire. La formation de Mo_5Si_3 engendre très probablement la formation de SiO_2 dans la poudre (voir Equation 3.1), une phase amorphe qui est particulièrement indésirable due à sa fragilité. Ces formations de phases secondaires n'incitent

pas à l'utilisation de ce procédé pour pallier la forte viscosité des mélanges. Ensuite, la taille moyenne des grains a été évaluée à partir de ces spectres et correspond à $119 \pm 32 \mu\text{m}$ pour la poudre initiale et $186 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ pour la poudre sphéroïdisée. Ces poudres ne sont donc pas considérées nanométriques, mais en considérant l'erreur sur les valeurs de taille moyenne de grains, il est tout de même possible de mettre en évidence qu'il y a un certain grossissement des grains lorsqu'une poudre passe au travers de ce procédé. Un procédé de sphéroïdisation qui causerait un grossissement important des grains ne pourrait pas être considéré comme une option pour réduire la viscosité des mélanges, car un des objectifs de ce projet est de conserver le mieux possible la taille des grains initiaux. Ainsi, si la poudre initiale présentait des grains nanométriques, c'est-à-dire plus petits que 100 nm, il serait envisageable que cette poudre possède encore des grains nanométriques une fois sphéroïdisée.

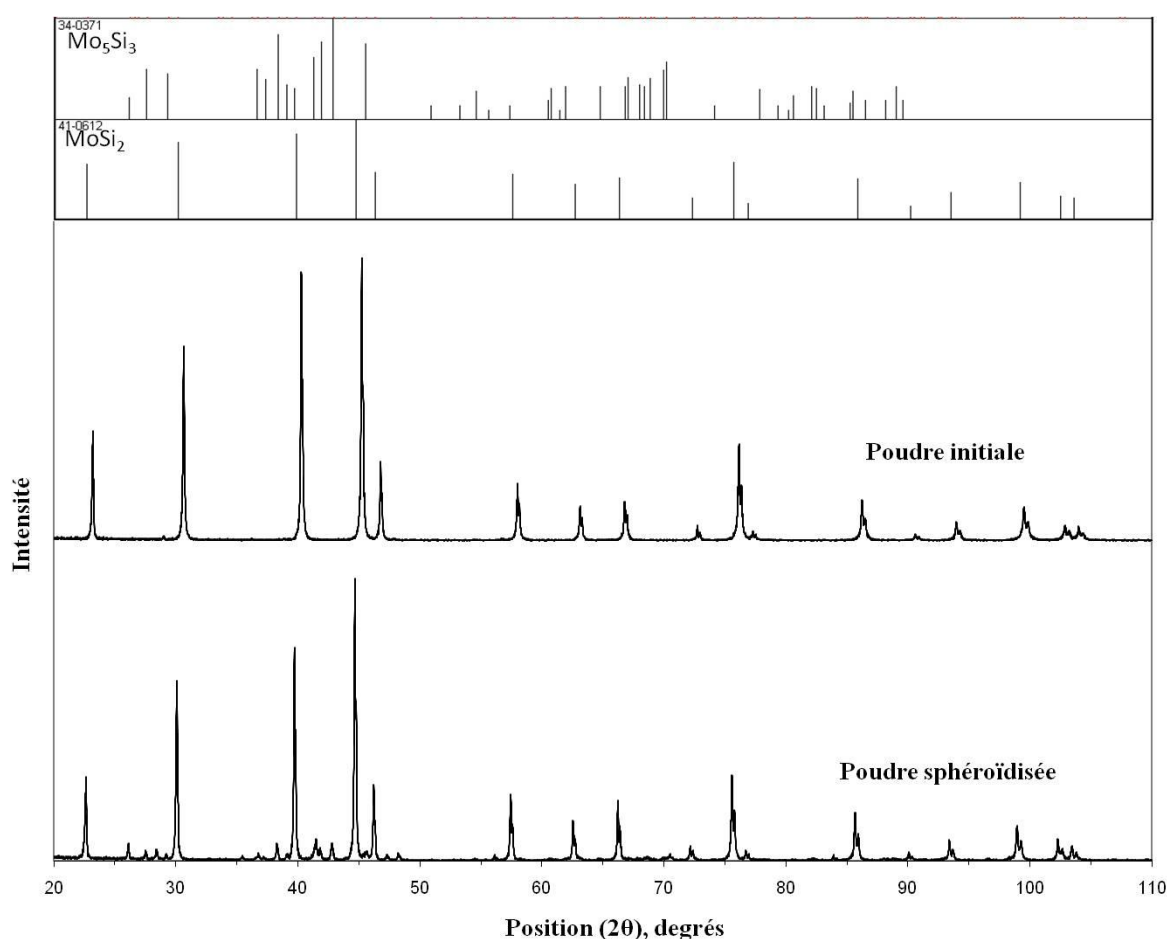


Figure 4.7 Spectres de diffraction des rayons X des poudres de MoSi_2 initiale et sphéroïdisée.

Différents mélanges ont été effectués afin de mettre en évidence l'effet de la sphéroïdisation sur la viscosité des mélanges. Ces mélanges ont été faits selon la méthodologie décrite à la section 2.1.1. Ainsi, la viscosité optimale pour le procédé LPIM de chez Maetta est de 10 Pa.s à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . Le Tableau 4.11 présente les quelques mélanges qui ont été effectués et leur viscosité à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . La poudre sphéroïdisée a d'abord été utilisée dans le mélange 1 qui a une fraction solide de 55% et la viscosité du mélange n'a pas pu être caractérisée puisqu'elle s'avérait trop faible pour être mesurée à l'aide du viscosimètre. Les mêmes proportions de liants, mais pour une fraction solide de 50%, ont été employées pour faire un mélange à partir de la poudre utilisée dans tout le Chapitre 3 et à la section 4.1. Ce mélange présentait une viscosité de 23.5 Pa.s (voir Tableau 4.1) ce qui est bien supérieur à la viscosité de ce même mélange fait à partir de la poudre sphéroïdisée, mais avec une fraction solide plus élevée soit 55%. Le mélange 2, qui contient 2% d'ODTMS au lieu de 4% comme dans le mélange 1, présente lui aussi une viscosité trop faible. Ainsi, 2% d'ODTMS devrait suffire à abaisser suffisamment la viscosité des mélanges ayant de plus grande fraction solide de poudre. Le prochain mélange, le numéro 3, contient donc 2% d'ODTMS et une fraction solide de poudres plus élevée que dans les mélanges 1 et 2 soit 60%. La viscosité du mélange 3 est de 1.8 Pa.s ce qui est encore inférieur à la viscosité optimale de 10 Pa.s et a donc mené à faire le mélange 4 qui contient 65% de fraction solide. Ce dernier mélange présente une viscosité plus élevée que le mélange 3, soit 3.7 Pa.s, mais la viscosité optimale n'est pas encore atteinte. Un autre mélange, le mélange 5, a donc été fait avec 70% de fraction solide ce qui a résulté en un mélange trop visqueux et présentant des agglomérats de particules de poudre, dans lequel la fraction solide critique avait définitivement été dépassée.

Tableau 4.11 Viscosités des mélanges (Pa.s) faits à partir de la poudre sphéroïdisée.

Numéro du mélange	Fraction solide (%)	% ODTMS (Variable 1)	% Cire d'abeille (Variable 2)	% Paraffine	Viscosité (Pa.s)
1	55	4	10	86	Trop faible
2	55	2	10	88	Trop faible
3	60	2	10	88	1.8
4	65	2	10	88	3.7
5	70	2	10	88	Trop élevée

Note : La viscosité ne doit pas dépasser une valeur de 10 Pa.s afin de pouvoir injecter le mélange sous basse pression.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Influence des conditions expérimentales

Avant toute discussion sur l'influence des paramètres opérationnels, une brève réflexion sur la méthode d'analyse des images prises au MET à la section 3.4.1 du Chapitre 3 doit être faite. En effet, la méthode utilisée n'est pas la plus appropriée. Au lieu d'utiliser la Figure 3.3 afin d'identifier les grains en observant les plans atomiques qui ont une même orientation, il est plus simple et efficace d'utiliser la Figure 3.2 présentant une image en fond clair de la poudre à plus faible grossissement. Sur cette Figure 3.2, les différences dans les teintes de gris proviennent des différences dans les conditions de diffraction des différents plans selon leur orientation. Bref, une même teinte de gris permet de définir un grain. Ainsi, la taille moyenne des grains peut être évaluée et le résultat est valide si suffisamment de mesures sont prises, c'est-à-dire si la taille moyenne de grains se stabilise au fur et à mesure que l'échantillonnage augmente.

Ensuite, en regard de l'article et de la caractérisation complémentaire, il est possible de discuter de l'influence que les conditions opérationnelles ont sur différentes variables de réponse, c'est-à-dire les caractéristiques des pièces finales. Plusieurs différentes conditions expérimentales ont été testées dans ce projet de maîtrise. Les paramètres qui ont été modifiés sont le procédé de fabrication (PS, LPIM), les conditions de déliantage (type d'alumine, température), le type de frittage (conventionnel, micro-ondes) et les conditions de frittage (température, atmosphère, temps).

Certaines tendances indiquent que les pièces déliantées dans une alumine A_R semblent moins oxydées puisque certaines de ces pièces présentent moins de SiO_2 (entre 0.4% et 3% de moins de SiO_2) que celles déliantées dans une alumine A. De plus, une augmentation de la température de déliantage semble augmenter l'oxydation des pièces (entre 0.6% et 1.1% de plus de SiO_2 pour une température de déliantage de 1000°C au lieu de 800°C) et le grossissement des

grains (2 nm à 44 nm de plus de taille de grains pour une température de déliantage de 1000°C au lieu de 800°C). Ainsi, afin de bien mettre en évidence l'influence du type d'alumine et de la température de déliantage sur l'oxydation, c'est-à-dire la formation de la phase indésirable et amorphe SiO_2 , il faudrait effectuer davantage de comparaisons. Cependant, lorsque les pièces issues du procédé PS sont comparées à celles issues du procédé LPIM, il est possible de mettre en évidence que le déliantage entraîne une augmentation de l'oxydation de la pièce.

Tous les frittages entraînent la formation d'une phase amorphe SiO_2 et de la phase cristalline Mo_5Si_3 , parfois en petites quantités. Leur présence est due à l'oxydation du MoSi_2 aux températures de déliantage et de frittage et leur formation a été observée dans plusieurs autres études semblables (Chevalier et al., 2004; S. A. Maloy et al., 1992; Pan et al., 1998; Panneerselvam et al., 2003; Vaidhyanathan & Rao, 1997). Ensuite, la température de frittage a un effet sur la densification et sur la quantité et morphologie des pores. En effet, les pièces frittées à 1250°C sont moins denses (densités relatives entre 92.6% et 94.6%) et présentent une plus grande quantité de petites porosités comparativement aux pièces frittées à 1400°C (densités relatives entre 96.9% et 99.7% avec considération du % SiO_2). La température de frittage de 1250°C n'est donc pas recommandée et il est préférable de fritter les pièces de MoSi_2 à 1400°C.

De plus, le frittage micro-ondes permet de mieux conserver la taille initiale des grains de la poudre et résulte donc en un grossissement des grains moins important. En effet, la moyenne des tailles moyennes de grains des pièces frittées micro-ondes est de 77 nm (5 échantillons) et celle des pièces frittées conventionnellement est de 185 nm (16 échantillons). La poudre a initialement une taille moyenne de grains de 42 nm. Ceci est dû aux vitesses de chauffe beaucoup plus rapides pour le four micro-ondes (50°C/min) que pour le four conventionnel (8°C/min) et donc, au temps d'exposition à haute température moins élevé pour le frittage micro-ondes. La Figure 5.1 présente trois profils thermiques utilisés dans ce projet, c'est-à-dire le frittage au four micro-ondes pendant 10 minutes à 1250°C et deux frittages au four conventionnel soit 1250 °C pendant 10 minutes et 1400°C pendant 1 heure. Il est donc possible de remarquer que le frittage micro-ondes implique beaucoup moins d'énergie que les frittages conventionnels et c'est ce qui permet de minimiser le grossissement des grains dans le cas du frittage micro-ondes. Le seul

essai qui vient contredire ce fait est le frittage C(1400,Ar,1h) d'une pièce issue du procédé PS qui présente une fine taille de grains, aussi fine que celle des pièces frittées au four micro-ondes. Cette donnée est donc considérée comme étant aberrante dans le cadre de ce projet. Davantage d'essais devraient être effectués afin de comprendre cet écart à la tendance générale.

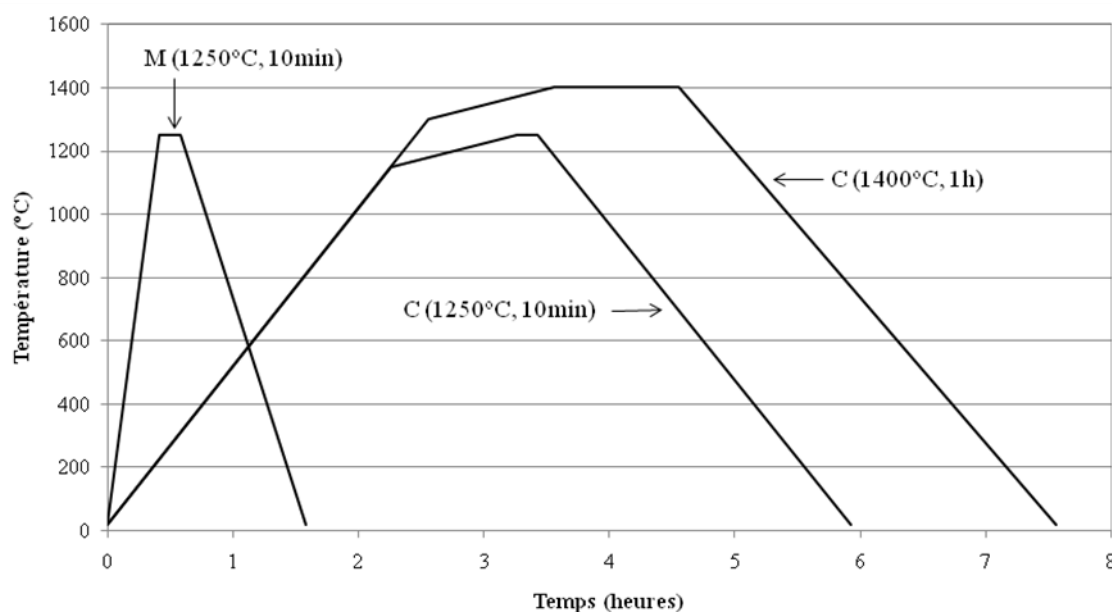


Figure 5.1 Profils thermiques de différents frittages (M : micro-ondes, C : conventionnel).

Le frittage micro-ondes entraîne plus d'oxydation des pièces que le frittage conventionnel. En effet, les pièces frittées micro-ondes présentent environ six fois plus de SiO_2 (%) que les pièces frittées conventionnellement. Il est donc important de se questionner sur l'influence de la présence d'une seconde phase sur la croissance des grains. La cinétique de croissance des grains normaux a été discutée à la section 1.1.3. Il en avait été déduit que plus la température est élevée et plus le temps de frittage à cette température est long, plus les grains croissent. Lorsqu'un joint de grains se déplace afin de faire croître un grain, il peut rencontrer des particules de seconde phase, comme les particules de SiO_2 observées dans les microstructures des pièces frittées. Ces particules s'opposent aux mouvements des joints de grains et exercent une force dont la valeur maximale est donnée par $\pi r \gamma$ où r est le rayon de la particule de seconde phase (SiO_2) et γ est l'énergie de surface à l'interface SiO_2 et MoSi_2 (Porter & Easterling, 1992). Cette force s'oppose

à la force motrice de la croissance des grains ($\sim 2\gamma/d$) et une taille maximale des grains (d_{max}) peut être calculée à l'aide de l'Équation 5.1 où V_f est la fraction volumique de particule de seconde phase (SiO_2) (Porter & Easterling, 1992).

Équation 5.1 :
$$d_{max} = \frac{4r}{3V_f}$$

La Figure 5.2 permet de bien montrer l'effet des particules de secondes phases sur la croissance des grains. Ainsi, le four micro-ondes a permis de minimiser la croissance des grains. Il faudrait cependant étudier davantage le phénomène afin de séparer les effets liés au profil thermique du four micro-ondes (Figure 5.1) des effets liés à la présence d'une plus grande quantité de SiO_2 (V_f plus élevée due à une moins bonne étanchéité du four micro-ondes). Les deux types d'effets mènent à une minimisation de la croissance des grains.

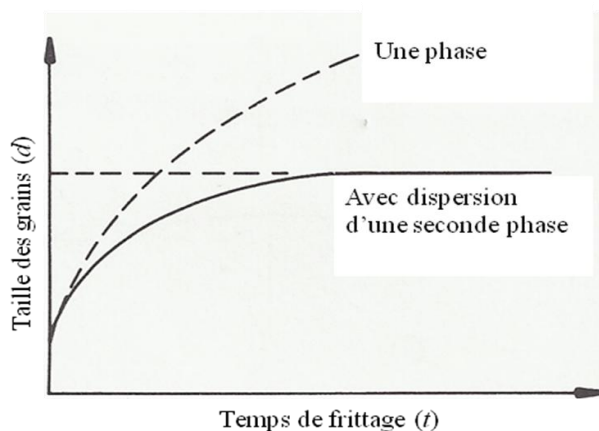


Figure 5.2 Effet des particules de seconde phase sur la croissance des grains : taille de grains (d) en fonction du temps de frittage (t) (d'après Porter & Easterling, 1992).

Une façon envisageable de pallier cette plus grande oxydation lors des frittages au four micro-ondes est d'utiliser du carbone comme susceptible dans le four micro-ondes (S. A. Maloy et al., 1992; Vaidhyanathan & Rao, 1997). Le carbone agirait comme agent réducteur et

empêcherait l'oxydation du MoSi_2 qui produit la phase Mo_5Si_3 et la phase amorphe et indésirable SiO_2 . Il serait ainsi possible d'obtenir des pièces qui possèdent les avantages du frittage au four micro-ondes (faible grossissement des grains) tout en minimisant l'oxydation de la pièce ce qui règle le principal problème du frittage au four micro-ondes.

Il est aussi important de mentionner que le frittage micro-ondes dans un tube de quartz a permis de mettre en évidence qu'il y a un potentiel à la diminution de l'oxydation par un minimum de protection, mais davantage d'essais devraient être conduits afin de confirmer cette tendance et les conditions expérimentales devraient être optimisées.

Les répétitions qui ont été effectuées ont permis de conclure que le procédé PS et LPIM sont relativement stables et reproductibles ce qui permet de valider la fiabilité de cette étude de faisabilité et donc de considérer toutes les conclusions qui en sont tirées.

Suite à cette discussion sur l'influence des conditions expérimentales, il est important de mentionner qu'il aurait été plus facile et efficace de procéder par une méthode statistique d'analyse des résultats. Ainsi, un plan d'expérimentation est posé au tout début du projet et les essais de ce plan sont effectués. Ceci permet d'effectuer dans un temps minimal toutes les expérimentations, puis d'analyser statistiquement le plan de manière très efficace, c'est-à-dire de mettre en évidence les facteurs (conditions expérimentales) qui influencent les variables de réponse (phases présentes, proportion des phases, densité avec ou sans considération des autres phases présentes, microstructure et taille de grains). La manière dont ces facteurs influencent les variables de réponse aurait été du même coup mise en évidence.

5.2 Sphéroïdisation de la poudre

La poudre sphéroïdisée a permis d'augmenter de manière significative la fraction solide critique des mélanges, soit une augmentation de 10 à 20% de la fraction solide critique. Ceci

permettrait donc de fritter des pièces qui seraient initialement plus denses et donc le rétrécissement total serait moindre. Ainsi, il y a moins de risque que les pièces finales présentent des distorsions. De plus, il a été mentionné à la section 1.2.1 de la revue de littérature qu'à haute température et sous atmosphère oxydante, plus la densité de la pièce de MoSi_2 à fritter est faible, plus il y a d'oxydation lors du frittage. Une augmentation de la fraction solide de poudre permettrait donc de diminuer l'oxydation des pièces frittées au four conventionnel et particulièrement au four micro-ondes qui est moins étanche et donc qui présente une atmosphère plus oxydante. Il a aussi été mentionné à la section 1.1.4 de la revue de littérature que les joints de grains et les porosités sont davantage chauffés lors d'un frittage au four micro-ondes dû au fait que les champs électromagnétiques produits par les micro-ondes sont plus intenses à ces endroits. Les réactions chimiques se produisant à haute température, comme l'oxydation du MoSi_2 en Mo_5Si_3 et SiO_2 , sont donc accélérées à ces endroits. Si la fraction solide de poudre est plus élevée, il y a moins de porosités et donc moins d'oxydation ce qui résulte en des pièces finales possédant moins de phases indésirables telle le SiO_2 qui est fragile et amorphe. Par contre, l'augmentation de la fraction solide de poudre peut être simplement due à la grande taille des particules sphéroïdisées plutôt qu'à la faible sphéroïdisation qui a résulté de l'opération. En effet, de grandes particules amènent une diminution de la viscosité des mélanges du fait qu'il y ait moins de surfaces, donc moins de frottement, entre les particules.

De plus, il a été montré qu'il y a un faible grossissement des grains lorsque la poudre est soumise à la sphéroïdisation et donc qu'il serait possible de conserver une fine taille de grains lorsque la poudre est sphéroïdisée. Il est important que la sphéroïdisation n'entraîne pas un important grossissement des grains car l'étape du frittage entraîne aussi un grossissement des grains. Il deviendrait donc difficile de conserver la fine taille de grains de la poudre initiale jusqu'aux pièces finales.

Cependant, la sphéroïdisation entraîne la formation de phases secondaires (Mo_5Si_3 et probablement SiO_2) qui s'avèrent être indésirables dans les applications potentielles du MoSi_2 où il est sollicité mécaniquement tout en étant plongé dans un milieu corrosif. Il faut donc trouver une manière de pallier cette difficulté si ce procédé de sphéroïdisation est sérieusement envisagé.

CONCLUSION

Suite à cette discussion concernant l'article et la caractérisation complémentaire, il est possible d'émettre des conclusions sur ce présent projet de maîtrise. Ainsi, cette étude de faisabilité sur l'utilisation d'une poudre de MoSi_2 et la conservation de sa fine taille de grains lors de la fabrication de pièces par un procédé de moulage par injection à basse pression (LPIM) permet d'arriver aux conclusions suivantes :

- La poudre de MoSi_2 a été densifiée avec succès par deux méthodes de mise en forme (PS et LPIM) jusqu'à des densités de l'ordre de 97 à 99% de la densité théorique considérant la présence des autres phases.
- Les deux phases présentes dans la poudre initiale, MoSi_2 et Mo_5Si_3 , se retrouvent aussi dans toutes les pièces finales qui contiennent aussi la phase amorphe et indésirable SiO_2 .
- Le frittage à 1250°C est moins efficace que celui à 1400°C , car il laisse une grande quantité de petites porosités et les densités des pièces finales sont moins élevées. Les densités relatives des pièces frittées à 1250°C se situent entre 92.6% et 94.6% comparativement aux pièces frittées à 1400°C qui présentent des densités entre 96.6% et 99.7% lorsque la quantité de SiO_2 est considérée.
- Le déliantage, une étape du procédé LPIM, entraîne l'oxydation des pièces.
- Le frittage micro-ondes permet de mieux conserver la fine taille de grains de la poudre initiale dans les pièces finales que le frittage conventionnel, mais augmente le niveau d'oxydation des pièces. En effet, la poudre a initialement une taille moyenne de grains de 42 nm. La moyenne des tailles moyennes de grains des pièces frittées micro-ondes est de 77 nm (5 échantillons) et celle des pièces frittées conventionnellement est de 185 nm (16 échantillons). De plus, les pièces frittées micro-ondes présentent environ six fois plus de SiO_2 (%) que les pièces frittées conventionnellement.
- La sphéroïdisation de la poudre permet de diminuer la viscosité des mélanges et donc d'augmenter la fraction solide de poudre. En effet, sans dépasser la valeur maximale de

10 Pa.s, la fraction solide critique des mélanges a pu être augmentée de 10 à 20%. Cependant, cette observation est peut-être simplement due à la grande taille des particules sphéroïdisées et non à la sphéroïdisation elle-même.

- La sphéroïdisation entraîne une plus grande formation de phase Mo_5Si_3 et donc très probablement de la phase amorphe et indésirable SiO_2 .

De plus, à partir de la discussion et de ces conclusions, des travaux futurs qu'il serait intéressant et pertinent d'effectuer ont été mis en évidence. Ces travaux permettraient de répondre à certains questionnements qui sont apparus tout au long de ce projet de maîtrise. Voici les plus importants :

- Utiliser une méthode d'analyse statistique, c'est-à-dire effectuer un plan d'essai approprié, contenant des répétitions, et analyser statistiquement les résultats.
- Trouver les proportions optimales d'OSTDM, de cire d'abeille et de paraffine qui permettent de minimiser la viscosité et donc, d'augmenter la fraction solide de poudre. Ces proportions peuvent se trouver à l'extérieur des intervalles de proportion testés.
- Étudier la croissance des grains afin de séparer deux facteurs qui peuvent contribuer à minimiser la taille des grains : l'effet des particules de seconde phase (SiO_2) et l'effet des grandes cinétiques de chauffe du four à micro-ondes.
- Effectuer davantage d'essais avec des conditions expérimentales de déliantage différentes afin de mettre en évidence l'influence de la température de déliantage et du type d'alumine sur les caractéristiques des pièces finales (oxydation et taille de grains).
- Identifier certains petits pics qui n'ont pu être identifiés dans les spectres DRX des échantillons frittés au four micro-ondes.
- Faire des répétitions de pièces ayant subi un frittage micro-ondes pour vérifier si les conditions expérimentales sont reproductibles.
- Faire une nouvelle étude préliminaire afin de déterminer des conditions expérimentales optimales pour le frittage micro-ondes dans un tube de quartz.

- À partir de la poudre sphéroïdisée et une fois les conditions opérationnelles optimisées, fabriquer des pièces LPIM frittées au four micro-ondes dans un tube de quartz pour vérifier s'il est possible de conserver la fine taille de grains de la poudre initiale tout en minimisant l'oxydation du MoSi_2 .
- Comparer la viscosité d'un mélange fait à partir de la poudre utilisée dans tout le Chapitre 3 avec celle du même mélange, c'est-à-dire qui possède les mêmes proportions de liants et la même fraction solide de poudre, fait à partir de la poudre initiale utilisée dans le procédé de sphéroïdisation pour comparer les deux types de poudres initiales.

RÉFÉRENCES

- Alves, H., Ferreira, M. G. S., & Köster, U. (2003). Corrosion behavior of nanocrystalline (Ni70Mo30)90B10 alloys in 0.8 M KOH solution. *Corrosion Science*, 45(8), 1833-1845.
- Bailon, J.-P. (2007). Chapitre 4 - Interactions électrons-matière. *Notes de cours MTR4110, Techniques de caractérisation des matériaux*. École Polytechnique de Montréal.
- Bailon, J.-P., & Dorlot, J.-M. (2000). Chapitre 4 – Matériaux sous contrainte. *Des Matériaux, troisième édition* (pp. 107-170). Montréal, Canada : Presses Internationales Polytechnique.
- Berztiss, D. A., Cerchiara, R. R., Gulbransen, E. A., Pettit, F. S., & Meier, G. H. (1992). Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials. *Materials Science and Engineering A*, 155(1-2), 165-181.
- Boettinger, W. J., Perepezko, J. H., & Frankwicz, P. S. (1992). Application of ternary phase diagrams to the development of MoSi₂-based materials. *Materials Science and Engineering A*, 155, 33-44.
- Bohn, R., Haubold, T., Birringer, R., & Gleiter, H. (1991). Nanocrystalline intermetallic compounds - An approach to ductility? *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 811-816.
- Cai, B., Kong, Q. P., Lu, L., & Lu, K. (2000). Low temperature creep of nanocrystalline pure copper. *Materials Science and Engineering A*, 286(1), 188-192.
- Chevalier, S., Bernard, F., Gaffet, E., Paris, S., Munir, Z. A., & Larpin, J. P. (2004). Effect of microstructure on the high temperature oxidation and pesting behavior of MoSi₂. *Proceedings of the 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, (16-21 Mai 2004), Les Embiez, France.

- Chou, T. C., & Nieh, T. G. (1992a). Comparative studies on the pest reactions of single- and poly- crystalline MoSi₂. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27, 19-24.
- Chou, T. C., & Nieh, T. G. (1992b). New observation of MoSi₂ pest at 500°C *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 1637-1642.
- Chu, F., Thoma, D. J., McClellan, K., Peralta, P., & He, Y. (1999). Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals. *Intermetallics*, 7, 611-620.
- Cotton, J. D., Kim, Y. S., & Kaufman, M. J. (1991). Intrinsic second-phase particles in powder-processed MoSi₂. *Materials Science and Engineering A*, 144(1-2), 287-291.
- Deevi, S. C. (1992). Diffusional reactions in the combustion synthesis of MoSi₂. *Materials Science and Engineering A*, 149(2), 241-251.
- Dumas, J. (2008). *Metal Injection Molding (MIM)*. GTI Manufacturing. Consulté le 10 février 2011, tiré de www.gtimg.com/mim.html.
- FactSage. (2010). Mo-Si from BINARY (SGTE) Alloy Phase Diagrams. *CRTC - ThermFact Inc. and GTT-Technologies*.
- Fan, X., Hack, K., & Ishigaki, T. (1999). Calculated C-MoSi₂ and B-Mo₅Si₃ pseudo-binary phase diagrams for the use in advanced materials processing. *Materials Science and Engineering A*, 278(1-2), 46-53.
- Finn, C. W. P. (1991). Furnaces and Related Equipment. *Ceramics and Glasses* (Vol. 4, pp. 244-254). États-Unis :ASM International. Consulté le 8 janvier 2011, tiré de <http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp>
- German, R. M. (2003). *Powder Injection Molding - Design and Applications* (pp. 1-12,56). Princeton, New Jersey, États-Unis: Innovative Material Solutions Inc.

- German, R. M. (2005a). Chapter 6 - Powder Shaping. *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing* (pp. 153-180). Princeton, New Jersey, États-Unis: Metal Powder Industries Federation.
- German, R. M. (2005b). Chapter 8 - Sintering Concepts. *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing* (pp. 219-260). Princeton, New Jersey, États-Unis: Metal Powder Industries Federation.
- Gibala, R., Ghosh, A. K., Van Aken, D. C., Srolovitz, D. J., Basu, A., Chang, H., et al. (1992). Mechanical behavior and interface design of MoSi₂-based alloys and composites. *Materials Science and Engineering A*, 155(1-2), 147-158.
- Hyung Sang, P., & Kwang Seon, S. (1995). Evolution of microstructural change and phase transformation in mechanically alloyed MoSi₂. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, 33, 750-756.
- Jeng, Y.-L., & Lavernia, J. (1994). Review processing of molybdenum disilicide. *Journal of Materials Science*, 29(10), 2557-2571.
- Koch, C. C., & Cho, Y. S. (1992). Nanocrystals by high energy ball milling. *Nanostructured Materials*, 1(3), 207-212.
- Koch, C. C., Ovid'Ko, I. A., Seal, S., & Veprek, S. (2007a). Chapter 1 - Introduction. *Structural nanocrystalline materials - Fundamentals and applications* (pp. 1-24). Cambridge: Cambridge University Press.
- Koch, C. C., Ovid'Ko, I. A., Seal, S., & Veprek, S. (2007b). Chapter 3 - Stability of structural nanocrystalline materials - grain growth. *Structural nanocrystalline materials - Fundamentals and applications* (pp. 93-133). Cambridge: Cambridge University Press.
- Koch, C. C., Ovid'Ko, I. A., Seal, S., & Veprek, S. (2007c). Chapter 4 - Mechanical properties of structural nanocrystalline materials - experimental observations. *Structural nanocrystalline materials - Fundamentals and applications* (pp. 134-203). Cambridge: Cambridge University Press.

- Koch, C. C., Ovid'Ko, I. A., Seal, S., & Veprek, S. (2007d). Chapter 6 - Corrosion of structural nanomaterials. *Structural nanocrystalline materials - Fundamentals and applications* (pp. 317-340). Cambridge: Cambridge University Press.
- Kosmac, T., & Janssen, R. (1997). Low pressure injection moulding of SiC platelet reinforced reaction bonded silicon nitride. *Journal of Materials Science*, 32(2), 469-474.
- Köster, U., Zander, D., Triwikantoro, Rüdiger, A., & Jastrow, L. (2001). Environmental properties of Zr-based metallic glasses and nanocrystalline alloys. *Scripta Materialia*, 44(8-9), 1649-1654.
- Kumar, K. S., & Liu, C. T. (1993). Ordered Intermetallic Alloys, Part II: Silicides, Trialuminides, and Others. *Journal of Metals*, 28-34.
- Kumar, K. S., Swygenhoven, H. V., & Suresh, S. (2003). Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*, 51, 5743-5774.
- Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113.
- Lee, C.-H. (2008). Formation of nanocrystalline MoSi₂ compound subjected to mechanical alloying. *Journal of Ceramic Processing Research*, 9(3), 321-324.
- Leonelli, C., Veronesi, P., Denti, L., Gatto, A., & Iuliano, L. (2008). Microwave assisted sintering of green metal parts. *Journal of Materials Processing Technology*, 205, 489-496.
- Li, Y. J., Blum, W., & Breutinger, F. (2004). Does nanocrystalline Cu deform by Coble creep near room temperature? *Materials Science and Engineering A*, 387-389, 585-589.
- Lide, D. R., & Weast, R. C. (2011a). Molybdenum Disilicide, MoSi₂. MatWeb - Material Property Data. Consulté le 15 janvier 2011, tiré de <http://www.matweb.com>

- Lide, D. R., & Weast, R. C. (2011b). Silicon Dioxide, SiO₂ (vitreous). MatWeb - Material Property Data. Consulté le 29 janvier 2011, tiré de <http://www.matweb.com>
- Liu, Y. Q., Shao, G., & Tsakiroopoulos, P. (2001). On the oxidation behaviour of MoSi₂. *Intermetallics*, 9(2), 125-136.
- Ma, Q., & Yu, X. (2007). Low temperature fabrication and characterization of porous SiC ceramics using polycarbosilane as binder. *Key Engineering Materials*, 336-338, 1090-1092.
- Maloy, S., Heuer, A. H., Lewandowski, J., & Petrovic, J. (1991). Carbon Additions to Molybdenum Disilicide: Improved High-Temperature Mechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10), 2704-2706.
- Maloy, S. A., Lewandowski, J. J., Heuer, A. H., & Petrovic, J. J. (1992). Effects of carbon additions on the high temperature mechanical properties of molybdenum disilicide. *Materials Science and Engineering A*, 155(1-2), 159-163.
- McFadden, S. X., Mishra, R. S., Valiev, R. Z., Zhilyaev, A. P., & Mukherjee, A. K. (1999). Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. *Nature*, 398, 684-686.
- Meek, T. T., Holcombe, C. E., & Dykes, N. (1987). Microwave sintering of some oxide materials using sintering aids. *Journal of Materials Science Letters*, 6(9), 1060-1062.
- Metal Powder Industries Federation. (1998). *MPIF Standard 28 - Method of determination of apparent density of non-free-flowing metal powders using de carney apparatus*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- Metal Powder Industries Federation. (1997). *MPIF Standard 42 - Method of determination of density of compacted or sintered powder metallurgy products*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.

- Metal Powder Industries Federation. (1998). *MPIF Standard 46 - Method of determination of tap density of metal powders*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- Meyers, M. A., Mishra, A., & Benson, D. J. (2006). Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 51, 447-556.
- Nakamura, M., Matsumoto, S., & Hirano, T. (1990). Elastic constants of MoSi₂ and WSi₂ single crystals. *Journal of Materials Science*, 25(7), 3309-3313.
- Newman, A., Sampath, S., & Herman, H. (1999). Processing and properties of MoSi₂-SiC and MoSi₂-Al₂O₃. *Materials Science and Engineering A*, 261(1-2), 252-260.
- Nieman, G. W., Weertman, J. R., & Siegel, R. W. (1990). Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(1), 145-150.
- Nieman, G. W., Weertman, J. R., & Siegel, R. W. (1991). Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *Journal of Materials Research*, 6(5), 1012-1027.
- Orangeleaf Systems Ltd. (2011) *Powder Injection Moulding*. PIM International Inovar Communications Ltd. Consulté 10 février 2011, tiré de www.pim-international.com/aboutpim
- Orru, R., Woolman, J., Cao, G., & Munir, Z. A. (2001). Synthesis of dense nanometric MoSi₂ through mechanical and field activation. *Journal of Materials Research*, 16(5), 1439-1448.
- Pan, J., Surappa, M. K., Saravanan, R. A., Liu, B. W., & Yang, D. M. (1998). Fabrication and characterization of SiC/MoSi₂ composites. *Materials Science and Engineering A*, 244, 191-198.
- Panneerselvam, M., Agrawal, A., & Rao, K. J. (2003). Microwave sintering of MoSi₂-SiC composites. *Materials Science and Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, 356, 267-273.

- PengChao, K., & ZhongDa, Y. (2004). Formation mechanism and nanocrystalline phase transformation of molybdenum disilicide by mechanical alloying. *Nanotechnology*, 15(7), 851-855.
- Petrovic, J. J. (1995). Mechanical behavior of MoSi₂ and MoSi₂ composites. *Materials Science and Engineering A*, 192-193(Part 1), 31-37.
- Porter, D. A., & Easterling, K. E. (1992). Chapter 3 – Crystal Interfaces and Microstructure. *Phase Transformations in Metals and Alloys, second edition*. (pp. 110-184) États-Unis: Taylor and Francis Group.
- Ralston, K. D., Birbilis, N., Cavanaugh, M. K., Weyland, M., Muddle, B. C., & Marceau, R. K. W. (2010). *Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys*, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, United Kingdom.
- Rehani, B. R., Joshi, P. B., Lad, K. N., & Pratap, A. (2006). Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powder using XRD principles. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 44, 157-161.
- Ren, S. B., He, X. B., Qu, X. H., Humail, I. S., & Li, Y. (2007). Effects of binder compositions on characteristics of feedstocks of micro-sized SiC ceramic injection moulding. *Powder Metallurgy*, 50(3), 255-259.
- Rofagha, R., Langer, R., El-Sherik, A. M., Erb, U., Palumbo, G., & Aust, K. T. (1992). *A comparison of the corrosion behavior of nanocrystalline and normal crystalline nickel*. Paper presented at the Materials Research Society symposium proceedings, Boston, Massachusetts, USA.
- Rybakov, K. I., & Semenov, V. E. (1995). Mass transport in ionic crystals induced by the ponderomotive action of a high-frequency electric field. *Physical Review B*, 52(5), 3030.
- Sanders, P. G., Rittner, M., Kiedaisch, E., Weertman, J. R., Kung, H., & Lu, Y. C. (1997). Creep of nanocrystalline Cu, Pd, and Al-Zr. *Nanostructured Materials*, 9(1-8), 433-440.

- Sauthoff, G. (1994). Plastic deformation. In Wesbrook (éd.), *Intermetallic Compounds, Principles and Practice* (pp. 924-925). John Wiley and Sons.
- Shen, T. D., Koch, C. C., Tsui, T. Y., & Pharr, G. M. (1995). On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *Journal of Materials Research*, 10(11), 2892-2896.
- Souza, C. A. C., Kuri, S. E., Politti, F. S., May, J. E., & Kiminami, C. S. (1999). Corrosion resistance of amorphous and polycrystalline FeCuNbSiB alloys in sulphuric acid solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247(1-3), 69-73.
- Stanley, J. K. (1963). *Electrical and magnetic properties of metals* (374 pp). ASM Publication.
- Sundaram, S. K., Hsu, J.-Y., & Speyer, R. F. (1995). Molten Glass Corrosion Resistance of Immersed Combustion-Heating Tube Materials in E-Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(7), 1940-1946.
- Sundaram, S. K., & Speyer, R. F. (1996). Electrochemical Corrosion and Protection of Molybdenum and Molybdenum Disilicide in a Molten Soda-Lime Silicate Glass Environment. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7), 1851-1856.
- Taketani, K., Uoya, A., Ohtera, K., Uehara, T., Higashi, K., Inoue, A., et al. (1994). Readily superplastic forging at high strain rates in an aluminium-based alloy produced from nanocrystalline powders. *Journal of Materials Science*, 29(24), 6513-6517.
- Thorpe, S. J., Ramaswami, B., & Aust, K. T. (1988). Corrosion and Auger Studies of a Nickel-Base Metal-Metalloid Glass. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(9), 2162-2170.
- Trentler, T. J., Iyer, R. S., Sastry, S. M. L., & Buhro, W. E. (2001). Preparation of nanocrystalline molybdenum disilicide (MoSi₂) by a chlorine-transfer reaction. *Chemistry of Materials*, 13(11), 3962-3968.
- Turenne, S. (2010). Chapitre 7 - Moulage par injection de poudres. *Notes de cours MET6108, Métallurgie des poudres*. École Polytechnique de Montréal.

- Vaidhyanathan, B., & Rao, K. J. (1997). Microwave assisted synthesis of technologically important transition metal silicides. *Journal of Materials Research*, 12, 3225-3229.
- Vasudévan, A. K., & Petrovic, J. J. (1992). A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Materials Science and Engineering A*, 155(1-2), 1-17.
- Xu, J., Zhang, H., Yan, J., Zhang, B., & Li, W. (2007). Effect of argon atmosphere on the formation of MoSi₂ by self-propagating combustion method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(4), 318-321.
- Yajima, S., Shishido, T., & Hamano, M. (1977). SiC and Si₃N₄ sintered bodies with new borodiphenylsiloxane polymers as binder. *Nature*, 266(5602), 522-524.
- Yao, Z., Stiglich, J., & Sudarshan, T. S. (1999). Molybdenum silicide based materials and their properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8(3), 291-304.
- Yen, B. K., Aizawa, T., & Kihara, J. (1997a). *Mechanical alloying behavior in molybdenum-silicon system*, Switzerland.
- Yen, B. K., Aizawa, T., & Kihara, J. (1997b). Mechanical alloying behavior in molybdenum-silicon system. *Materials Science Forum*, 235-238, 157-162.
- Zakeri, M., Yazdani-Rad, R., Enayati, M. H., & Rahimipour, M. R. (2005). Synthesis of nanocrystalline MoSi₂ by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 403(1-2), 258-261.

ANNEXE – ANALYSE STATISTIQUE DES VISCOSITÉS

Tableau A.1 Coefficients des effets des variables originales (modèle linéaire).

Facteur	Coefficient	Valeur-p
% OSDTM	1.917	0.000038
% Cire d'abeille	-0.100	0.3763
% Paraffine	0.169	0.000089

Tableau A.2 Analyse de la variance (modèle linéaire).

Valeur	Modèle linéaire	Total
SS Effet	175829355	187673058
df Effet	2	8
MS Effet	87916477	23459132
SS Erreur	11843703	
df Erreur	6	
MS Erreur	1973951	
F	44.54	
valeur-p	0.000251	
R ²	0.937	
R ² ajusté	0.916	

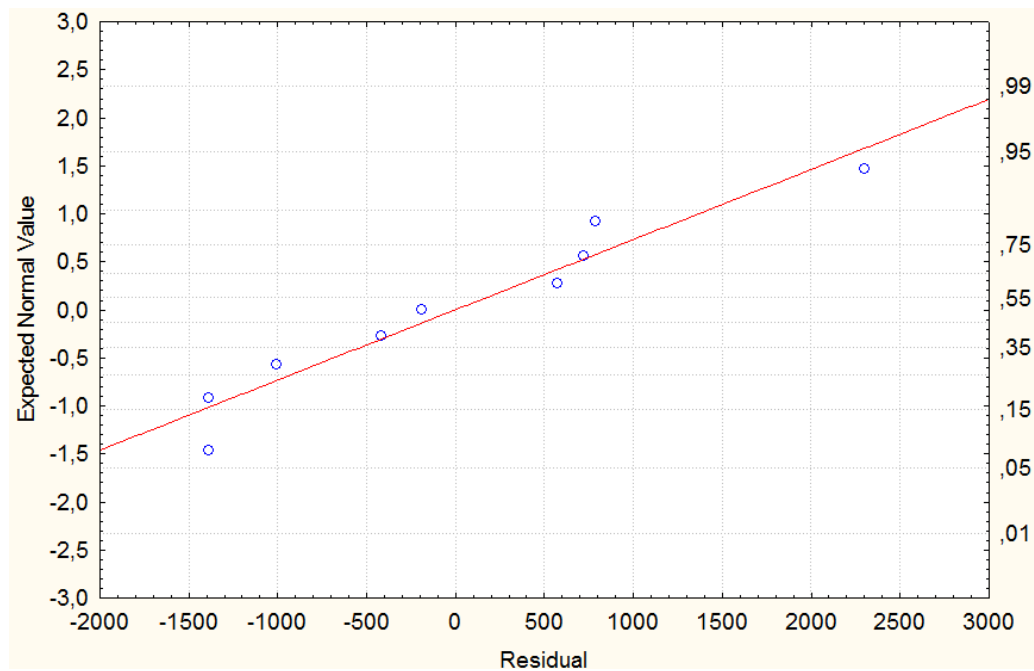


Figure A.1 Graphique de probabilité normal des résidus.

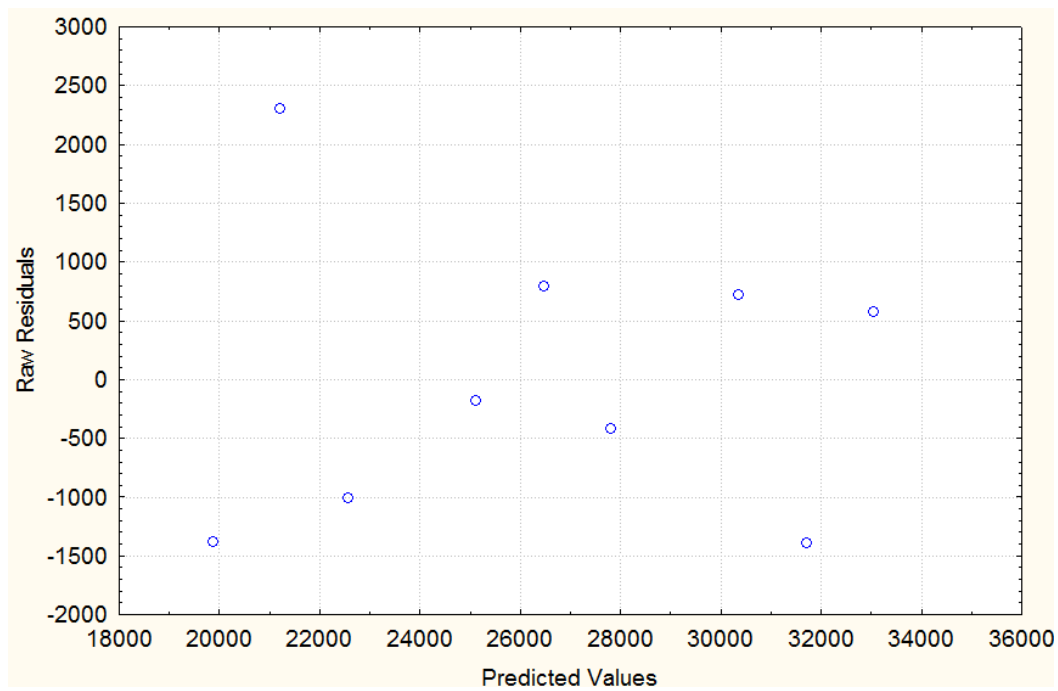


Figure A.2 Graphique des résidus en fonction des valeurs prédites.

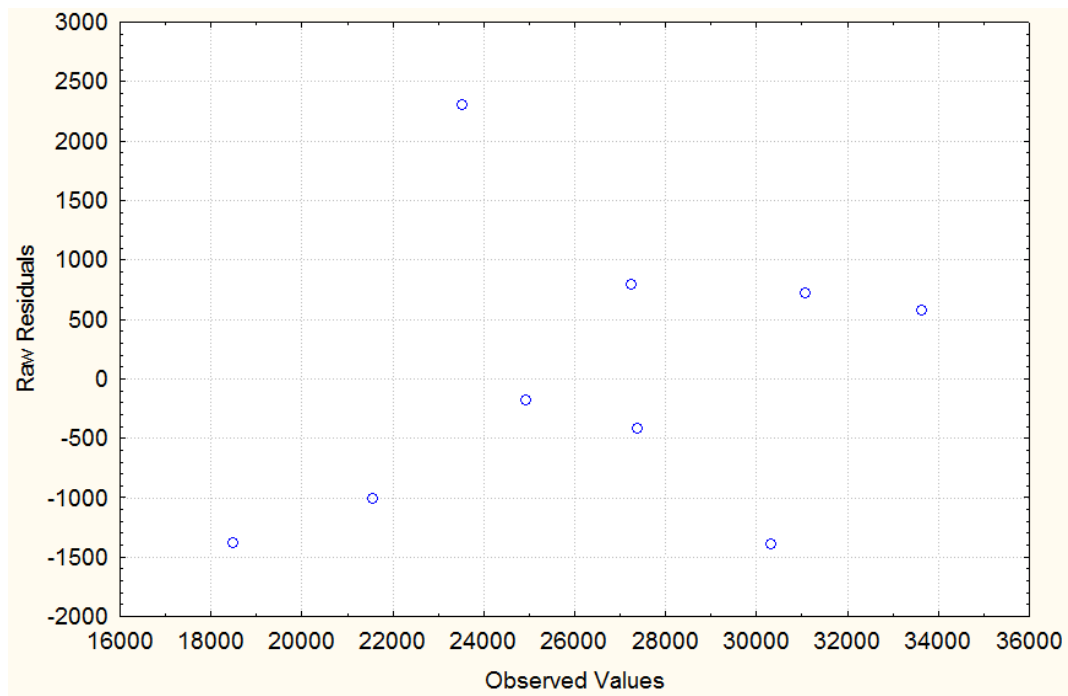


Figure A.3 Graphique des résidus en fonction des valeurs observées.

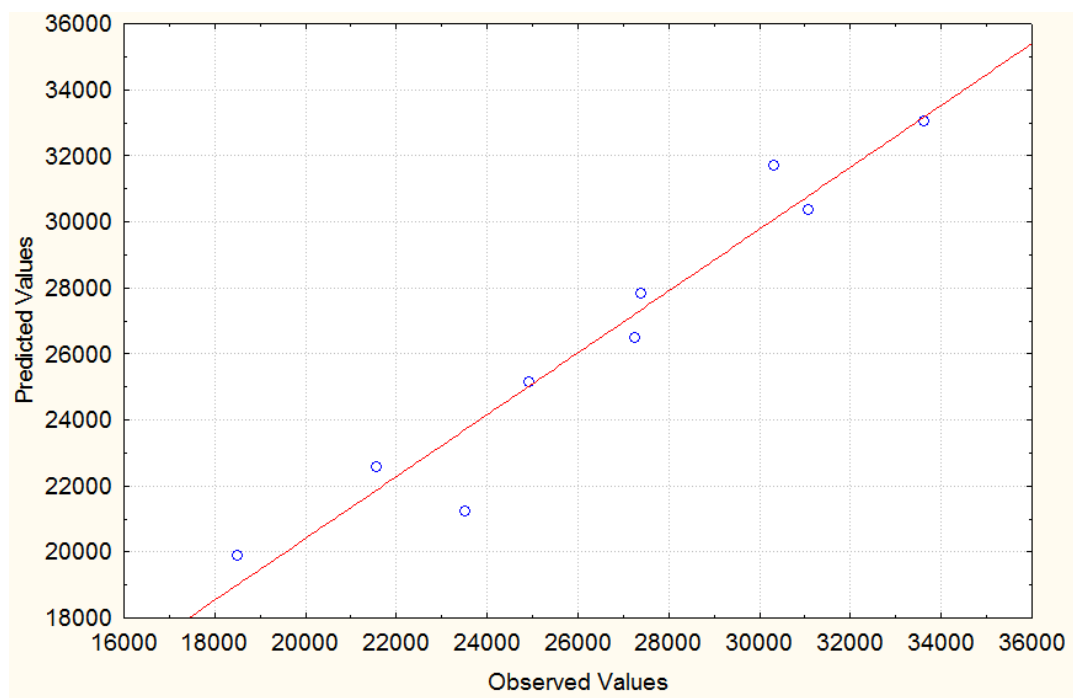


Figure A.4 Graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs observées.